

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Institut für Chemie der Universität Rostock
Abteilung Physikalische und Theoretische Chemie

**Mechanistisches Verständnis der katalytischen
CO₂-Reduktion mittels *in situ* IR-Spektroskopie,
Spektroelektrochemie und
Dichte-Funktional-Theorie**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

M.Sc. Elisabeth Nora Ursula Oberem
geb. am 29.03.1991 in Duisburg

Rostock, August 2020

Gutachter:

Prof. Dr. Ralf Ludwig, Universität Rostock, Institut für Chemie

Prof. Dr. Jennifer Strunk, Rostock, Leibniz-Institut für Katalyse

Jahr der Einreichung: 2020

Jahr der Verteidigung: 2020

‘Triangles are my favorite shape’

– alt-J, An Awesome Wave, Tessellate, **2012**

Erklärung

Ich gebe hiermit folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.
3. Ich habe ein Verfahren zur Erlangung des Doktorgrades bisher weder an der Universität Rostock noch an einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung beantragt. Die vorliegende Dissertation wurde bisher weder im Ausland noch im Inland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Elisabeth Oberem
Rostock, den 14.08.2020

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Ralf Ludwig für die Bereitstellung eines sehr interessanten Themas bedanken. Auch für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die anregenden Diskussionen während der gesamten Zeit bin ich sehr dankbar.

Der AG Ludwig möchte ich für die vielen lustigen Stunden danken, sei es auf den Ausflügen oder beim Stammtisch oder in Bad Malente. All diese Stunden waren sehr angenehm und haben auch zu einem tollen Arbeitsklima beigetragen. Anika Wilhelms und Frau Klasen möchte ich für die super Unterstützung im Labor und allem, was sonst noch so angefallen ist, danken.

Meinem Büro und der Kaffeemaschine möchte ich natürlich auch danken. Durch die vielen interessanten Diskussionen und Kaffeepausen hat das Arbeiten immer Spaß gemacht. Auch der Karaoke-Friday mit David Kotwica und Victoria Aladin war immer wieder unterhaltsam.

Peter Kumm bin ich sehr dankbar für jegliche technische Unterstützung, ebenso wie Dr. Susanne Radloff.

Steffen Fischer möchte ich ganz herzlich für die Einarbeitung in die Thematik und die Begleitung seit der Bachelorarbeit danken.

Der AG Beller am LIKAT und vor allem Alonso Rosas-Hernández aus dem Untergruppe von Henrik Junge möchte ich herzlichst für die Zusammenarbeit und die interessanten gemeinsamen Projekte danken. Dieses trifft genauso für die AG Francke der Universität Rostock und Robert Francke und Arend Rösel zu. Auch der Arbeitgruppe von Michael Römelt der Ruhr-Universität Bochum möchte ich für die Unterstützung mit den DFT-Rechnungen bei dem Knölker-Projekt danken. Der AG Zimmermann mit Anika Neumann und Christopher Rüger möchte ich ebenfalls für die unterstützenden MS-Messungen danken. Auch bei der Gruppe von Klaus

Neymeyr, insbesondere Henning Schröder, möchte ich mich für die Unterstützung bei den Spektrenauswertungen bedanken.

Bei der Gruppe von Prof. Fahmi Himo an der Universität Stockholm möchte ich mich ganz herzlich für die Aufnahme während meines Forschungsaufenthaltes bedanken. Vor allem bei Oriana Brea Noriega die mir während dieser Zeit so viel beigebracht hat.

Sascha und Gabriel gilt mein Dank für die musikalische Begleitung während des Schreibprozesses meiner Dissertation.

Ich möchte auch meinen Freunden Patrick Piehl, Johanna Claus, Lars-Erik Meyer, Anika Neumann, Ricarda Dühren, Juliane Winzer, Jan Heide, Alex Léval, Silvia Seifert, Julian Seifert, Jan Neumann, Arend Rösel, Stephan Behrens, Julian Schade, Abel Salazar, Pawel Naliwajko, Stephan Ludwig, Helge Lange, Chrisopher Timmermann, Romina Eggers, Teresa Melder, Maximilian Marx, Christopher Rüger, Dennis Power, Gordon Neitzl, Rike Holländer, Berit Reese, Parto Karwat, Nathalie Stiem, Imke Monti, Anna Pfannenberger, Carolin Crömer, Oriana Brea Noriega, Christoph Kuchel, Vivien Last und allen, die ich eventuell vergessen habe, für all die schönen Stunden danken, sei es beim Mittag in der Mensa, beim gemeinsamen Kochen oder gemeinsam verbrachten Abenden.

Weiterhin möchte ich allen, die die Muße hatten, diese Arbeit Korrektur zu lesen, danken.

Abschließend gilt mein besonderer Dank meiner Familie, welche mich immer in allem, was ich gemacht habe voll, unterstützt hat. Sie hat mich all die Jahre in allem bekräftigt und war immer für mich da, ohne sie hätte ich das nicht geschafft.

Tausend Dank!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XIII
-----------------------	------

1. Einführung	1
1.1. Motivation	1
1.2. CO ₂ -Reduktion in der Katalyse	8
1.3. Infrarot-Spektroskopie in der Katalyse	12
1.3.1. Spektroelektrochemie	13
1.3.2. <i>In situ</i> Spektroskopie	14
1.4. Dichte-Funktional-Theorie in der Katalyse	15
1.5. Zielstellung	17
2. Methodik	19
2.1. Experimenteller Aufbau	19
2.1.1. <i>In situ</i> IR-spektroskopische Experimente	19
2.1.2. IR-spektroelektrochemische Experimente	21
2.2. Auswertung der spektroskopischen Daten	23
2.3. DFT-Rechnungen	25
3. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators	29
3.1. IR-spektroelektrochemische Untersuchungen unter Argon	31
3.2. IR-spektroelektrochemische Untersuchungen unter CO ₂	41
3.3. Chemische Reduktionsexperimente	48
3.4. DFT-Rechnungen zur Stützung der experimentellen Daten	57
3.5. Zusammenfassung	62
4. CO₂-Reduktion mittels eines Mangandiimin-Katalysators	69
4.1. Synthese des Mangandiimin-Katalysators	70
4.2. Photokatalytische <i>in situ</i> IR-spektroskopische Experimente	72
4.3. Elektrochemische Untersuchungen	80
4.4. IR-spektroelektrochemische Untersuchungen unter Argon	82
4.5. IR-spektroelektrochemische Untersuchungen unter CO ₂	88
4.6. DTF-Rechnungen zur Stützung der experimentellen Daten	95
4.7. Zusammenfassung	110

5. Zusammenfassung	115
Literatur	121
Tabellenverzeichnis	133
Abbildungsverzeichnis	135
A. Anhang	143
A.1. CO ₂ -Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators	143
A.2. CO ₂ -Reduktion mittels eines Mangandiimin-Katalysators	157

Abkürzungsverzeichnis

6–31G(d,p)	POPLE-Basissatz
6–311+G(2d,2p)	POPLE-Basissatz
Ag	Silber
AgPF ₆	Silberhexafluorophosphat
äq.	Äquivalent
arb. unit	arbitrary unit (Prozedurdefinierte Einheit)
ATR	attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
B3LYP	Hybrid-Funktional-Methode
D3(BJ)	Grimme Dispersionswechselwirkungen mit Becke-Johnson Dämpfung
bpy	Bipyridyl
BIH	1,3-Dimethyl-2-phenylbenzimidazoline
CaF ₂	Calciumdifluorid
C ₂ H ₄	Ethylen
C ₂ H ₅ OH	Ethanol
CH ₂ O	Formaldehyd
CH ₃ OH	Methanol
CH ₄	Methan
CID	Collision-induced dissociation (Kollisions-induzierte Dissoziation)
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
COSMO	Conductor-like screening model
CV	Cyclovoltammogramm
def2-TZVP(-f)	KARLSRUHE-Basissatz
def2-TZV/J)	KARLSRUHE-Basissatz
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DZ	Double Zeta
ESI	Elektrosprayionisation

ESI-HR-MS	Elektrosprayionisation High Resolution Massenspektrometrie
Fe	Eisen
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
HCOO ⁻	Formiat
HCOOH	Ameisensäure
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
ITMS	Ion Trap Mobility Spectroscopy (Ionen-Einfang-Mobilitäts-Spektroskopie)
IR	Infrarot
KC ₈	Kaliumgraphit
LANL2DZ	LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY-Basisatz
LANL2TZ	LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY-Basisatz
LIKAT	Leibniz Institut für Katalyse e.V.
MCT	Mercury-Cadmium-Tellurid
MeCN	Acetonitril
Mn	Mangan
MS	Massenspektrometrie
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
OTE	optically transparent electrode
OTTLE	optically transparent thin layer electrode
PCD	Pure Component Decomposition Algorithm
PF ₆ ⁻	Hexafluorophosphat
p <i>K</i> _A	Säurekonstante
pyrox	4,4-Dimethyl-2-(2-pyridyl)-oxazolin
RRHO	rigid rotor-harmonic oscillator
SEC	Spektroelektrochemie
SMD	Solvation Model Density
TBABF ₄	Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat
TBAClO ₄	Tetrabutylammoniumperchlorat
TBAPF ₆	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TEA	Triethylamin
TEOA	Triethanolamin

TFE	Trifluoroethanol
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turnover Frequency (katalytische Aktivität)
TON	Turnover Number (katalytische Produktivität)
TS	Transitionstate (Übergangszustand)
TZ	Triple Zeta
UV/Vis	Ultraviolet/Visible (Ultraviolett/Sichtbares Licht)
X-Ray	Röntgenstrahlung
ZORA	zeroth order regular approximation of the DIRAC equation
z. B.	zum Beispiel

1. Einführung

1.1. Motivation

Diese Dissertation soll die katalytische Kohlenstoffdioxid-Reduktion (CO_2) thematisieren. Dabei wird sowohl auf die Elektrokatalyse als auch die Photokatalyse näher eingegangen. Beide Verfahren haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Abbildung 1.1.a zeigt den Anstieg der atmosphärischen CO_2 -Konzentration. Die Konzentration ist vor allem in den letzten Jahrhunderten rapide angestiegen. Die Industrialisierung und die Nutzung der fossilen Rohstoffe können dafür mögliche Gründe sein. Der Anstieg der CO_2 -Konzentration kann weitreichende Folgen haben, beispielsweise die globale Erwärmung. Der Klimawandel rückt immer weiter in den Fokus unserer Gesellschaft, ebenso wie die steigenden Konzentrationen der Treibhausgase. Der Anstieg der atmosphärischen CO_2 -Konzentration trägt hier einen wesentlichen Anteil dazu bei. Eine Korrelation zwischen dem Anstieg der CO_2 -Konzentration und der Temperaturerhöhung ist eindeutig erkennbar. Abbildung 1.1.b zeigt, dass sich die mittlere Temperatur in den letzten 100 Jahren um 0.8°C erhöht hat. [1–3]

1. Einführung

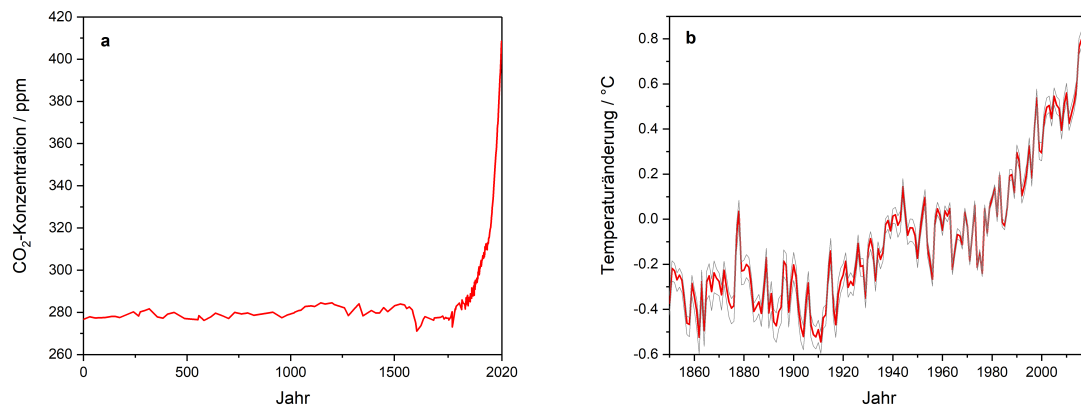


Abb. 1.1.: Atmosphärische CO₂-Konzentration auf der Erde (a) und mittlere jährliche Temperaturerhöhung auf der Welt mit der oberen und unteren Fehlergrenze (95 %). [1, 3]

Der Anstieg der atmosphärischen CO₂-Konzentration lässt sich nicht nur mit der Temperaturerhöhung in Zusammenhang bringen, sondern auch mit dem gesteigerten Energieverbrauch und den dadurch hervorgerufenen CO₂-Emissionen. In Abbildung 1.2 sind der weltweite Energieverbrauch, unterteilt in die verschiedenen Energiequellen und die dadurch hervorgerufenen CO₂-Emissionen, dargestellt. [1–6]

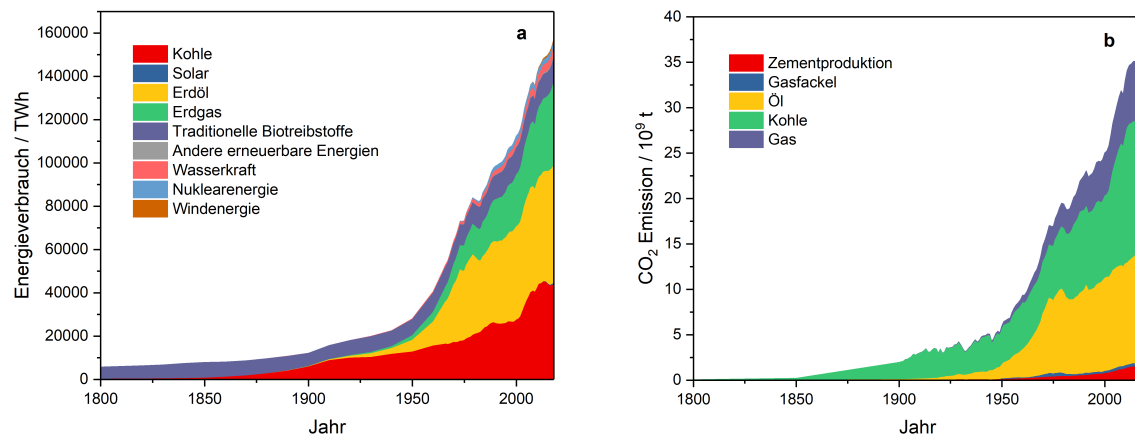


Abb. 1.2.: Energieverbrauch in TWh (a) und CO₂-Emissionen (b) auf der Welt von 1800 bis 2018 für verschiedene Energiequellen. [4–6]

Deutlich wird, dass auch diese Faktoren zusammenhängen. Vor allem die fossilen Brennstoffe, wie Kohle, Erdgas und Erdöl, tragen hier zum Energieverbrauch und damit zur CO_2 -Emission bei. [1–6]

In Abbildung 1.3.a ist der weltweite Energieverbrauch pro Kopf der letzten Jahre dargestellt. Auffällig ist, dass er stetig ansteigt und sich in 50 Jahren circa vervierfacht hat. Weiterhin sind beispielhaft einige Regionen auf der Welt dargestellt. Die Region Asien-Pazifik weist den größten Anstieg des Energieverbrauchs auf, was an der zunehmenden Population und dem steigenden Wohlstand im asiatischen Raum liegt. Der Energieverbrauch in den USA und in Europa stagniert auf hohem Niveau. Afrika hat insgesamt den geringsten Verbrauch und Anstieg. Es ist bemerkenswert, dass dieser sich im Rahmen des Energieverbrauches mit Deutschland in etwa vergleichen lässt. [7]

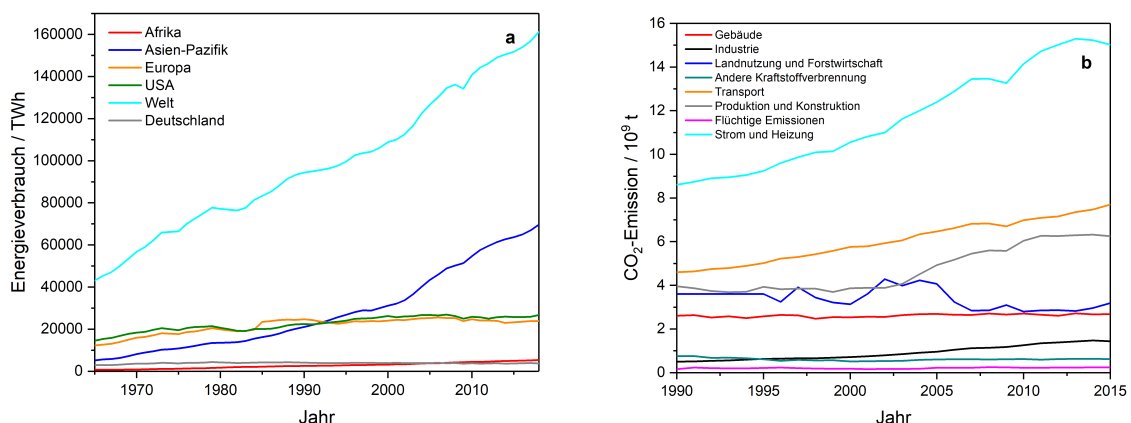


Abb. 1.3.: Energieverbrauch pro Kopf in TWh von 1965 bis 2018 für verschiedene Energiekonsumenten auf der Welt (ohne Biomasse) (a) und CO_2 -Emissionen von 1990 bis 2015 aufgeteilt nach Sektoren (b). [7–9]

Außerdem befindet sich in Abbildung 1.3.b ein Graph mit den in die verschiedenen Sektoren aufgeteilten CO_2 -Emissionen. Interessanterweise rufen Strom und Heizung insgesamt die höchsten Emissionen hervor. Der Transportsektor und die Produktion sowie Konstruktion tragen ebenfalls wesentlich dazu bei. Der Beitrag zu den

CO₂-Emissionen ist allerdings geringer, selbst die landwirtschaftliche Nutzung und Forstwirtschaft ist heutzutage fast doppelt so hoch wie die Beiträge der Industrie. Allerdings gehen bei der Industrie nur die direkten Emissionen ein. Die durch den Stromverbrauch entstehenden Emissionen werden im Bereich Strom berücksichtigt. [8, 9]

Abbildung 1.4 zeigt die Anzahl der Publikationen pro Jahr bezüglich der Thematik „Katalytische CO₂-Reduktion“. Ein näherungsweise exponentieller Trend weist darauf hin, dass vor allem im vergangenen Jahrzehnt vergleichsweise viel auf diesem Themengebiet publiziert wurde. Die Anzahl der Publikationen lässt sich ebenfalls indirekt mit der atmosphärischen CO₂-Konzentration korrelieren. Seit die Konzentration in der Atmosphäre steigt, drängen Wissenschaftler, Klimaschützer und auch Politiker darauf, diese Zunahme zu stoppen, beziehungsweise sich mit alternativen Ansätzen, zum Beispiel der CO₂-Reduktion auseinanderzusetzen. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass der natürliche Kohlenstoffkreislauf die anthropogenen Mengen an zusätzlichem CO₂ nicht mehr umsetzen kann. [1, 2]

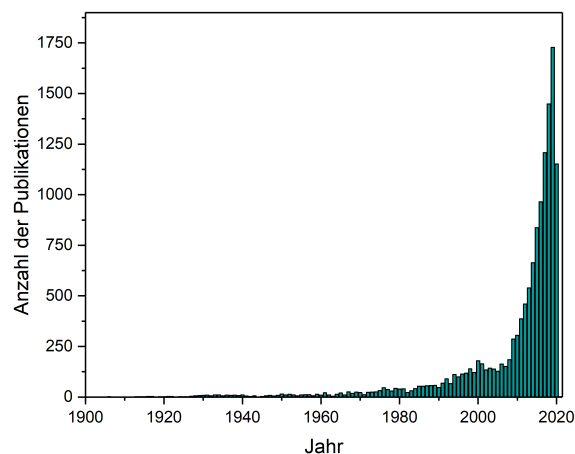


Abb. 1.4.: Anzahl der Publikationen pro Jahr bezüglich des Terms „Katalytische CO₂-Reduktion“ („Catalytic CO₂ Reduction“ gesucht auf Scifinder am 21.07.2020).

CO₂ ist aber nicht nur „klimaschädlich“, sondern stellt CO₂ einen interessanten C₁-Synthesebaustein dar. Dies liegt am hohen weltweiten natürlichen Vorkommen, sowie der geringen Toxizität. Hier muss jedoch erwähnt werden, dass die Konzentration in der Atmosphäre (400 ppm) zu gering ist, um das CO₂ direkt in der Synthese oder anderen Verfahren einzusetzen. [2, 10]

Mögliche Reduktionsprodukte von CO₂ sind Kohlenstoffmonoxid (CO), welches beispielsweise in Verbindung mit Wasserstoff (Synthesegas) in der Hydroformulierung im großen Maßstab genutzt wird. [10–12] Formaldehyd (CH₂O) ist ein weiteres Reduktionsprodukt, ebenso wie Methanol (CH₃OH), Ameisensäure (HCOOH) und Methan (CH₄). Diese Produkte sind alle in der Energiekonversion wichtige Energiequellen oder Wasserstofflieferanten. Weiterhin bieten beispielsweise Synthesegas, Ethylen theoretisch Edukte für diverse organische Moleküle. [10] Ethylen (C₂H₄) und Ethanol (C₂H₅OH) können ebenfalls Produkte sein, welche in industriellen Prozessen von Bedeutung sind. Aufgrund seiner hohen thermodynamischen Stabilität wird für die CO₂-Reduktion ein Katalysator benötigt. [10]

Hier ist weiterhin zu erwähnen, dass alle Produkte, die nach der Reduktion genutzt, beziehungsweise verbrannt werden, auch wieder CO₂ freisetzen. Dementsprechend wird das CO₂ nicht dauerhaft aus dem weltweiten Vorkommen entzogen. [10]

In den letzten Jahren haben neben den Edelmetallen, wie Ruthenium, Rhenium und Iridium, Nichtedelmetalle, beispielsweise Eisen und Mangan an Bedeutung in der katalytischen CO₂-Reduktion gewonnen. Weiterhin können ebenfalls viele der Reduktionskatalysatoren, sowohl in der Photokatalyse, als auch in der Elektrokatalyse eingesetzt werden. [13–56]

1.2. CO₂-Reduktion in der Katalyse

Abbildung 1.4 zeigt, dass die katalytische CO₂-Reduktion in den letzten Jahren in der Forschung zunehmend an Bedeutung gewonnen hat. Vor allem im Energiesektor wird viel an der Reduktion von CO₂ geforscht. Hier gibt es vielversprechende Ansätze zur Energiegewinnung beziehungsweise -speicherung. [2]

In der katalytischen CO₂-Reduktion werden vor allem die photokatalytische und elektrokatalytische Reduktion genutzt, um CO₂ zu den gewünschten Reduktionsprodukten umzusetzen, denn CO₂ ist thermodynamisch sehr stabil und es müssen Katalysatoren eingesetzt werden, um das Molekül zu aktivieren und reduzieren. Bei den Reduktionsprozessen handelt es sich um Protonen-gekoppelte Elektronentransfermechanismen. Gerade der photokatalytische Ansatz ist von Interesse aufgrund der potentiellen Nutzung des Sonnenlichtes für dieses Verfahren, auch wenn die Technik zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht ausreichend entwickelt ist. Viele Ansätze der CO₂-Reduktion finden Inspiration in natürlichen Prozessen wie beispielsweise bei der Photosynthese und Zellatmung. So werden die artifizielle Photosynthese und die Biomimetik immer stärker beforscht. [2, 10]

Organometall-Katalysatoren, die auf Edelmetallen, wie zum Beispiel Rhenium oder Ruthenium basieren, werden seit den 80er Jahren vermehrt untersucht. Der Einsatz solcher Katalysatoren wird heutzutage stärker hinterfragt, da diese Metalle selten sind und der Preis auf dem Weltmarkt stetig steigt. [2, 24, 28–34, 48, 50–52, 57–59]

Zunehmend wird auf Reduktionskatalysatoren mit Übergangsmetallen, wie Eisen oder Mangan, gesetzt, die aufgrund ihrer natürlichen Häufigkeit preiswerter sind. Allerdings sind diese Katalysatoren oftmals weniger effizient als Edelmetall-basierte Katalysatoren, sodass vermehrt nach maßgeschneiderten Ligandensystemen gesucht

werden muss. Einige Forschungsgruppen setzen sich bereits seit den 90er Jahren mit solchen CO₂-Reduktionskatalysatoren auseinander, beispielsweise in der Arbeitsgruppe von Savéant. [15, 18, 20–22, 25, 35–41, 43, 54–56, 58, 60–67] Für die photokatalytische CO₂-Reduktion ist neben dem Reduktionskatalysator auch immer ein Photosensibilisator notwendig, der durch Licht bestimmter Wellenlängen angeregt wird. Diese Energie kann in Form von Photonen auf das Opferreagenz abgegeben werden, welches wiederum Elektronen auf den Reduktionskatalysator überträgt. Das Opferreagenz dient demnach als Elektronen-Donator, häufig aber auch als Protonen-Donator, denn neben der CO₂-Reduktion findet auch parallel ein oxidativer Prozess statt. Hier liegt sowohl ein oxidativer wie auch ein reduktiver Quenching-Mechanismus vor. Der Unterschied besteht darin, dass die Reduktion vor oder nach der Elektronenübertragung von dem Opferreagenz stattfindet. Als Photosensibilisatoren dienen meistens metallorganische Komplexe auf Basis von Edelmetallen, wie zum Beispiel Iridium. Diese Komplexe sind sehr teuer. Deshalb geht der Trend zu neuen Photosensibilisatoren, welche auf Kupfer- oder ähnlichen Metallzentren basieren. Als Opferreagenz werden häufig Amine, wie Triethanolamin oder Triethylamin, eingesetzt. Mangan-Komplexe wurden erstmals von der Gruppe Ishitani eingesetzt. [67] Hierbei handelt es sich um einen Bipyridyl(tricarbonyl)bromomangan-Komplex [Mn(bpy)(CO)₃Br]. Im Falle dieses Katalysators konnte Ameisensäure als Hauptreduktionsprodukt nachgewiesen werden. Seit diesen Arbeiten wird vermehrt an Mangan-basierten Katalysatorsystemen geforscht und der Bipyridyl-Ligand modifiziert, beziehungsweise ersetzt. [2, 10] Weiterhin werden neben den Mangan-Komplexen auch Eisen-basierte Reduktionskatalysatoren erforscht und seit den 90er Jahren eingesetzt. Vor allem Porphyrine wurden als Liganden eingesetzt. Das Hauptprodukt der Reduktion ist meistens Kohlenstoffmonoxid (CO) und als Nebenprodukt tritt Wasserstoff (H₂) auf. [2, 10, 60, 68, 69]

Neben den Porphyrin-Eisen-Katalysatoren wurden Eisen-Carbonyl-Cluster als Katalysatoren eingesetzt. Auch andere Eisen-Carbonyl-Komplexe mit beispielsweise

Cyclopentadienon-Liganden liefern vielversprechende Ergebnisse in der photokatalytischen CO₂-Reduktion. Ziel der Forschung ist es deshalb, bei geringeren Katalysatorkonzentrationen höhere katalytische Aktivitäten (Turnover Frequency (TOF)) zu erzielen. Zudem wird der Einsatz der zuvor erwähnten Katalysatorsysteme und Photosensibilisatoren, welche auf abundanten Metallen basieren, heutzutage immer wichtiger. Allerdings werden viele Systeme bisher nur im Labormaßstab untersucht. [2, 10, 60, 63, 64, 70–72]

Die Elektrokatalyse ist neben der photokatalytischen CO₂-Reduktion vielversprechend und wird zunehmend erforscht. Hier ist kein Photosensibilisator und kein Opferreagenz notwendig, da Elektronen und Protonen durch Prozesse an den Elektroden freigesetzt werden. Allerdings ist im Fall der Elektrokatalyse ein Leitsalz notwendig, damit es zum Ladungstransport in der Reaktionslösung kommen kann. Der Reduktionsprozess findet an der Arbeitselektrode statt. Weiterhin können viele der photokatalytisch aktiven Katalysatoren in der Elektrokatalyse eingesetzt werden. Für die ersten genutzten Elektrokatalysatoren wurden, wie auch bei den Photokatalysatoren, teure Edelmetalle, zum Beispiel Rhenium, eingesetzt. [48, 50, 58] Dies war auch bei den Photokatalysatoren der Fall. Der Manganbipyridyl-Katalysator, der sich bereits in der Photokatalyse als aktiv erwies, wurde ebenfalls elektrokatalytisch untersucht. [25] Daraufhin wurde das Ligandensystem optimiert. Mithilfe spektroskopischer Methoden lassen sich die zugrundeliegenden Mechanismen aufklären. Dies konnten Kubiak et al. und Nervi et al. wiederholt zeigen. [38, 58, 61, 62, 65] Weiterhin werden vermehrt Lewisäuren in den elektrokatalytischen Experimenten eingesetzt, um die Überspannung beziehungsweise die sehr hohen Reduktionspotentiale von CO₂ zu CO herunterzusetzen. Mittlerweile wird sogar an dem Einsatz von N-heterocyclischen Carbenen als Liganden geforscht. [73] Auch die Eisen-Porphyrin-Komplexe finden Anwendung in der elektrokatalytischen CO₂-Reduktion. [2, 10, 18, 21, 22, 25, 26, 38, 42, 43, 48–50, 58, 61, 62, 65, 66, 73–76]

1.3. Infrarot-Spektroskopie in der Katalyse

Die Infrarot-Spektroskopie (IR) findet in der Katalyse weitreichend Anwendung. Sie kann sowohl in der Elektrokatalyse als auch in der Photokatalyse eingesetzt werden. Beide Methoden werden in den nächsten Abschnitten näher erläutert.

1.3.1. Spektroelektrochemie

In der Spektroelektrochemie (SEC) wird die Elektrochemie mit der Spektroskopie vereint, in diesem Fall mit der IR-Spektroskopie. Die Spektroelektrochemie wurde bereits in den 1960er Jahren entwickelt. Die erste experimentelle Anwendung war die UV/Vis-Spektroelektrochemie. [74, 77–80]

Die Spektroelektrochemie ermöglicht es, Prozesse direkt an den Elektrodenoberflächen zu untersuchen und dadurch zu beschreiben. Außerdem kann dadurch die Beobachtung kurzlebiger Spezies ermöglicht werden. [74, 77–79]

Experimentell werden in der Spektroelektrochemie zwei verschiedene Aufbauten verwendet, die auf dem Prinzip der Reflexion oder der Transmission beruhen. Bei der Reflexion wird der IR-Strahl an der Oberfläche der Arbeitselektrode reflektiert. Die Transmissionszelle hingegen hat die Arbeitselektrode in einer IR-transparenten Form in der Zelle integriert. Hier kommt beispielsweise ein Indium-Zinn-Oxid-Material oder feine Nano-Gitter zum Einsatz. Die Materialien werden photolithographisch auf die IR-Fenster der SEC-Zelle gedruckt. Solche Zellen werden OTE- (optically transparent electrode) beziehungsweise OTTLE-Zellen (optically transparent thin layer electrode) genannt. [78–80]

Die Carbonyl-Streckschwingung ist sehr spezifisch und sensibel. Deshalb eignet sich die IR-Spektroelektrochemie für die Untersuchungen von Organometall-Komplexen,

die Carbonyl-Liganden aufweisen. Kleinste Änderungen der elektronischen Struktur im Komplex führen zu charakteristischen Verschiebungen der Carbonyl-Banden. Dies ist durch die π -Rückbindung zum Metallzentrum zu erklären. Der geringere experimentelle Aufwand stellt einen weiteren Vorteil dar, weshalb die IR-SEC heutzutage häufig genutzt wird. Die Arbeitsgruppen von F. Hartl und C. Kubiak beforschen dieses Feld sehr aktiv. [13, 19, 20, 24, 25, 31, 35, 38, 54, 57, 58, 61, 62, 65, 66, 74, 77–81]

1.3.2. *In situ* Spektroskopie

Die *in situ* Spektroskopie bietet ebenfalls eine gute Möglichkeit chemische Prozesse während der Reaktion zu verfolgen. Dadurch können Intermediate untersucht und tiefere Einblicke in die katalytischen Mechanismen gewonnen werden. [82]

Experimentell wird der Aufbau beispielsweise mittels einer Durchflusszelle verwirklicht. Dafür wird die Reaktionslösung aus dem Reaktionsgefäß mit einer Pumpe durch die IR-Zelle gefördert. Heutzutage gibt es ebenfalls sogenannte IR-Tauchoptroden. Dabei handelt es sich um IR-Sonden, die direkt in die Reaktionslösung eingetaucht werden. Eine Zelle auf Basis der ATR-Reflexion zu nutzen bietet eine weitere Möglichkeit die *in situ* Spektroskopie experimentell zu umzusetzen. [82]

Bei der *in situ* IR-Spektroskopie ist es wie bei der SEC von Vorteil, wenn die untersuchten metallorganischen Komplexe Carbonyl-Liganden aufweisen, da diese sehr spezifische Absorptionsspektren zeigen. [12, 60, 64, 82, 83]

Die Gruppe von M. Garland hat bereits in den 1990er Jahren begonnen mit solchen Techniken Hydroformulierungsreaktionen *in situ* IR-spektroskopisch zu untersuchen. [84–92] Andere photokatalytische Reaktionen, wie die Wasserspaltung oder CO₂-Reduktion, können ebenfalls mit diesen Techniken untersucht werden. [12, 60, 64, 93–97]

1.4. Dichte-Funktional-Theorie in der Katalyse

Neben den spektroskopischen Methoden in der Katalyse gewinnt die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) zunehmend an Bedeutung. Hier wird von einer *in silico* Methode gesprochen. Sie ermöglicht es die mechanistischen Untersuchungen zu erweitern und zu verifizieren. Beispielsweise können spektroskopische Eigenschaften berechnet werden, sowie Energien von verschiedenen Intermediaten oder möglichen Übergangszuständen. Dadurch können Reaktionsenergieprofile erstellt werden, welche mögliche Reaktionswege validieren. Dieses ermöglicht, dass die spektroskopischen Untersuchungen besser ausgewertet werden können. Auf dem jetzigen Stand der Forschung werden zusätzlich die Lösungsmiteleinflüsse in den Berechnungen berücksichtigt. Allerdings sind Energien von Protonen und Elektronen eine nicht ganz triviale Problematik, die über Berechnungen von pK_A und Redoxpotentiale angegangen werden kann. [13]

Vor allem die Arbeitsgruppen um C. Kubiak und E. Carter greifen immer mehr auf die theoretischen Rechnungen zurück, um die Experimente auszuwerten. [31, 39, 54, 58, 62, 65, 98–101] Die Gruppe von F. Neese, in welcher das Programm ORCA (Mülheim/Ruhr, Deutschland) entwickelt wurde, beschäftigt sich ebenfalls mit den Berechnungen bezüglich der CO_2 -Reduktion. [102, 103] Außerdem geht der Trend dazu hin quantenchemische Untersuchungen zu metallorganischen Komplexen mit Metallzentren wie Eisen, Mangan und anderen abundanten Metallen durchzuführen. [15, 17, 22, 24, 27, 30, 36, 40, 49, 56, 61, 66, 81, 92, 95, 104–108]

1.5. Zielstellung

In dieser Arbeit sollen zwei verschiedene CO₂-Reduktionssysteme untersucht werden. Es handelt sich dabei um einen Knölker-ähnlichen Eisen-Katalysator, welcher bereits hinsichtlich der photokatalytischen und elektrokatalytischen Aktivität untersucht wurde, und einen Mangandiimin-Katalysator. [22, 44, 64, 109, 110]

Die Untersuchungen beider Katalysatorsysteme sollen zur mechanistischen Aufklärung dienen. Hierfür werden im Rahmen der Elektrokatalyse spektroelektrochemische IR-Messungen und für die photokatalytischen Experimente ein *in situ* IR-Aufbau genutzt. Beide Methoden eignen sich hervorragend, um Einblicke in die Mechanismen der CO₂-Reduktion zu gewinnen, und erlauben den spektroskopischen Nachweis von Intermediaten und Produkten. Eine Verknüpfung der Spektroskopie mit quantenchemischen Rechnungen, sowie anderen analytischen Methoden oder chemischen Reduktionsexperimenten ermöglichen die Beobachtung definierter Intermediat-Strukturen. Weiterhin können mithilfe dieser Methoden auch Kinetiken der Katalysemechanismen aufgestellt werden. So können Reaktionen besser nachvollzogen und Katalysatorsysteme effektiver angepasst werden, um Nebenproduktbildungen zu unterdrücken oder die katalytische Aktivität und die Standfestigkeit des Katalysators zu steigern.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Katalysemechanismen der beiden untersuchten Systeme mit den gewählten experimentellen sowie theoretischen Methoden aufzuklären und Katalysezyklen zu postulieren und zu verifizieren.

2. Methodik

2.1. Experimenteller Aufbau

2.1.1. *In situ* IR-spektroskopische Experimente

Die Spektren wurden mit einem TENSOR 27 IR-Spektrometer der Firma BRUKER OPTIK (Ettlingen, Deutschland) aufgenommen. Im Spektrometer wird ein Langzeit-MCT-Detektor (Quecksilber-Cadmium-Tellurid) verwendet, welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die im Spektrometer eingesetzte Durchflusszelle hat eine Schichtdicke von 100 μm zwischen zwei CaF_2 -Fenstern. Die Reaktionslösung wurde aus dem doppelwandigen temperierbaren Reaktorgefäß ($T = 298 \text{ K}$) über Kapillaren und eine Mikrozahnringpumpe kontinuierlich durch die Durchflusszelle gefördert. Aufgrund der luftempfindlichen Edukte und Produkte wurden die Messungen unter inerten Bedingungen (Argon-Atmosphäre) vorbereitet und unter CO_2 -Atmosphäre durchgeführt. In Abbildung 2.1 ist der experimentelle Aufbau gezeigt.

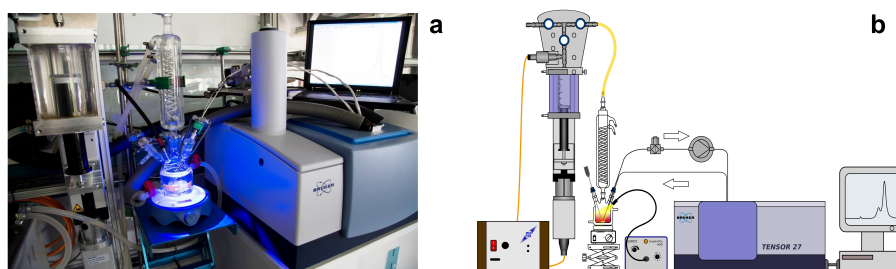


Abb. 2.1.: Experimenteller (a) und schematischer (b) *in situ* IR-Messaufbau.

2.1.2. IR-spektroelektrochemische Experimente

Im Rahmen der spektroelektrochemischen Experimente wurden die Spektren mit einem VERTEX 80 IR-Spektrometer der Firma BRUKER OPTIK (Ettlingen, Deutschland) aufgenommen. Dieses verfügt ebenfalls über einen MCT-Detektor und über einen luftkissengelagerten Spiegel in der Michaelson-Interferometer-Einheit, wodurch Spiegelgeschwindigkeiten bis zu 320 kHz erreicht werden können. Die simultan durchgeführten elektrochemischen Messungen wurden mit dem AUTOLAB-Potentiostaten von METROHM (Filderstadt, Deutschland), beziehungsweise dem EMSTAT3+ von PALMSSENS (Houten, Niederlande), realisiert. Als Messzelle diente eine nach dem Vorbild von Kubiak et al. [78] selbstgebaute Spektroelektrochemiezelle. Diese ist auf eine Reflexionseinheit von SPECAC aufgesetzt und hat eine Schichtdicke von 200 μm . Als Arbeitselektrode wird eine Glaskohlenstoff-Elektrode (Glassy Carbon) mit einem Durchmesser von 5 mm eingesetzt. Die *pseudo*-Referenzelektrode besteht aus einem Silberdraht und die Gegenelektrode aus einem Platindraht. Der experimentelle und schematische Aufbau ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Der Querschnitt der SEC-Zelle sowie deren einzelne Komponenten ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

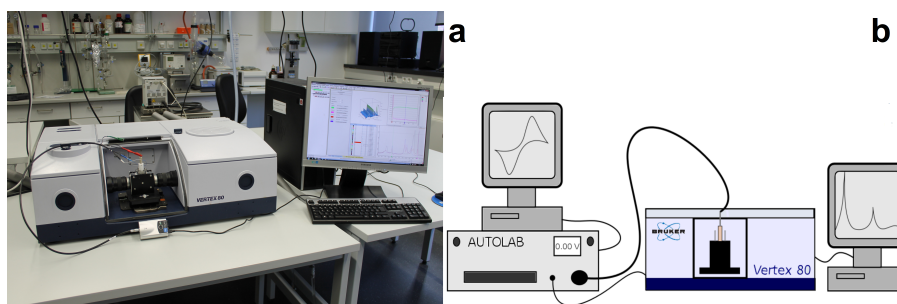


Abb. 2.2.: Experimenteller (a) und schematischer (b) Aufbau der SEC-FTIR-Messapparatur.

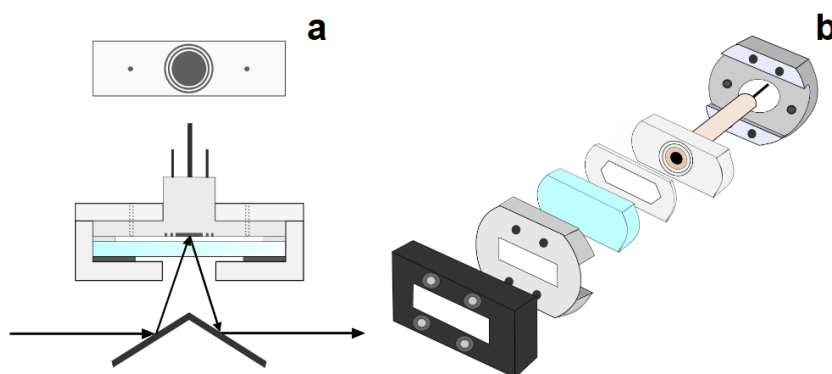


Abb. 2.3.: Ansicht der Elektrodenanordnung und Querschnitt der SEC-Zelle (a) und einzelne Komponenten der SEC-Zelle (b).

2.2. Auswertung der spektroskopischen Daten

Die experimentell erhaltenen Daten in Form von zeitaufgelösten IR-Spektren wurden mittels eines numerischen Algorithmus in Intensitäts-Zeit-Verläufe und Reinspektren der einzelnen Komponenten zerlegt. Das allgemeine Vorgehen ist im folgenden näher erläutert.

Für die Auswertung wurden die Spektren zuerst auf den relevanten Bereich ($2200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) zugeschnitten. Anschließend wurde eine Basislinien-Korrektur durchgeführt.

Die vorliegende Absorptionsmatrix D besteht aus k Einzelspektren sowie n Frequenzen (Gleichung 2.1). Mit der Singulärwertzerlegung, unter Berücksichtigung der Frequenz- und Zeitabhängigkeit, kann die Absorptionsmatrix D in das Konzentrationsprofil C und die Absorptionsmatrix A zerlegt werden. Dem Ganzen liegt das LAMBERT-BEER'sche Gesetz zugrunde.

$$D = C \cdot A \quad (2.1)$$

Bedingung ist eine erfolgreiche Rekonstruktion der Daten nach der Singulärwertzerlegung, dieses kann beispielsweise durch Straffunktionen (z.B. Nichtnegativitäten) gewährleistet werden. Die graphische Darstellung der Singulärwerte (Diagonale der Singulärwertzerlegung) erleichtert die Abschätzung der Anzahl der einzelnen Komponenten, welche im System vorliegen.

Diese Methode der modellfreien Spektrenzerlegung hat den erheblichen Vorteil, dass sie auch ohne bekannte äußere Bedingungen (z.B. bekannte Reinspektren) sehr gute Resultate liefern kann. Die PCD Methode wurde an der Universität Rostock in der Arbeitsgruppe von Professor Klaus Neymeyr entwickelt. [111]

2.3. DFT-Rechnungen

Weiterhin wurden für diese Arbeit DFT-Rechnungen mittels GAUSSIAN09 (Wallingford, USA) angefertigt. Diese wurden bei einem ERASMUS+ Aufenthalt (09/2019–11/2019) in der Arbeitsgruppe von Prof. Fahmi Himo an der Universität Stockholm in Schweden durchgeführt. Ein Forschungsaufenthalt zum Erlernen der Dichtefunktional-Theorie in dieser Gruppe wurde gewählt, da Prof. Fahmi Himo sich auf die Thematik der quantenchemischen Berechnungen in der homogenen Katalyse spezialisiert hat. Mithilfe dieser Berechnungen sollen die experimentellen Spektren

besser interpretiert werden können. Es sollen Reaktionsenergieprofile erstellt werden, um den postulierten Katalysezyklus zu stützen. Außerdem war es ein Ziel, mögliche Übergangszustände auf der Reaktionskoordinate zu identifizieren.

Es wurde die bewährte B3LYP-D3(BJ) Methode gewählt. [112, 113] Für die Geometrieoptimierung, sowie die Lösungsmiteleinflüsse wurden Double-Zeta (DZ) Basissätze verwendet. Triple-Zeta (TZ) Basissätze fanden bei der Berechnung der Single Point Energies Einsatz. Für Mangan wurde LANL2DZ, beziehungsweise LANL2TZ (LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY-Basissätze) als Basissatz verwendet und für die restlichen Atome 6-31G(d,p) beziehungsweise 6-311+G(2d,2p) (POPLE-Basissätze). [114–121] Der Lösungsmiteleinfluss konnte durch die Solvation Model Density (SMD) Methode mit Acetonitril als Lösungsmittel berechnet werden. [122] Aufgrund der Reaktion des Katalysators mit dem Lösungsmittel fand die Standard State Correction Anwendung. Die Rigid Rotor-Harmonic Oscillator (RRHO) Approximation wurde zusätzlich verwendet. [123]

3. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

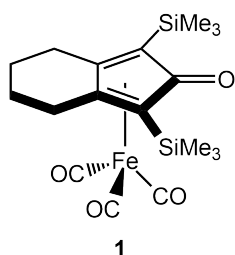


Abb. 3.1.: Cyclopentadienon(tricarbonyl)eisen(0)-Komplex (Spezies **A**).

Für die katalytische CO₂-Reduktion wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einem Cyclopentadienon(tricarbonyl)eisen(0)-Komplex gearbeitet. Dieser wird im weiteren Verlauf als Knölker-ähnlicher Katalysator bezeichnet. Der Knölker-Komplex, eine hydridische Spezies, wurde in den späten 90ern von Hans-Joachim Knölker und seinen Mitarbeitern entdeckt und dementsprechend benannt. [124, 125] Der Knölker-ähnliche Komplex wurde bereits hinsichtlich der photokatalytischen und elektro-

katalytischen Aktivität untersucht. [22, 64] In dem Katalysemechanismus der photokatalytischen CO₂-Reduktion konnte die Knölker-Spezies nachgewiesen werden. [64] Diese Arbeit dient zur weiteren Aufklärung des Katalysemechanismus unter elektrokatalytischen Bedingungen. Dafür habe ich im Rahmen meiner Promotionszeit spektroelektrochemische IR-Messungen durchgeführt.

3.1. IR-spektroelektrochemische Untersuchungen unter Argon

Zuerst wird der Katalysator unter nicht aktiven Bedingungen betrachtet. In diesem Fall bedeutet das unter inerten Bedingungen, sprich Argon-Atmosphäre.

Für die amperometrischen IR-spektroelektrochemischen Experimente mussten cyclovoltammometrische Vorexperimente durchgeführt werden. Diese dienten zur Identifikation der Reduktionspotentiale des Knölker-ähnlichen Katalysators. Der Katalysator wurde in einer Konzentration von 1 mM in Acetonitril eingesetzt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAClO_4) in einer Konzentration von 0.1 M verwendet. Das Leitsalz ist notwendig, um den Elektronenfluss während der elektrochemischen Experimente zu gewährleisten.

In Tabelle 3.1 sind die Parameter der SEC-IR-Messungen aufgeführt.

Tabelle 3.1.: Parameter der SEC-IR Messungen

Parameter IR	
Schichtdicke	200 μm
Apertur	5 mm
Auflösung	1 cm^{-1}
Spiegelgeschwindigkeit	320 kHz
Scans Hintergrund	200
Scans Probe	8
Anzahl der Spektren CV	150
Anzahl der Spektren Amperometrie	700
Parameter CV	
Scanrate	0.1 V/s
E_{Step}	0.0015 V
E_{Start}	– 0.5 V
E_{Ende}	– 2.5 V

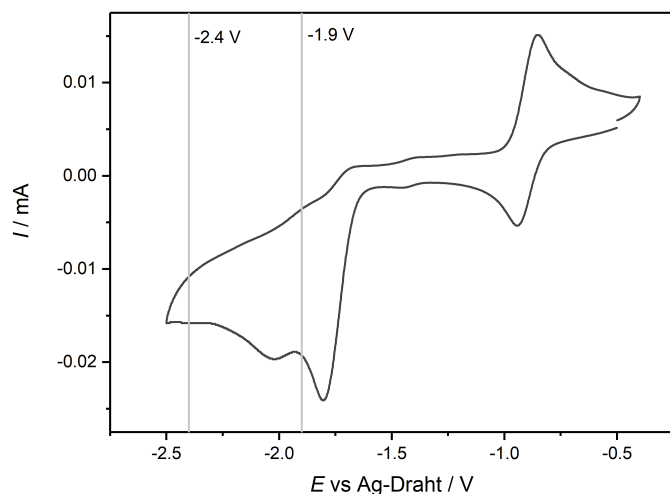


Abb. 3.2.: Cyclovoltammogramm des Knölker-ähnlichen Katalysators (1 mM) unter Argon-Atmosphäre und dem Elektrolyten TBAClO_4 (0.1 M), einer Scanrate von 0.1 V/s und einem Steppotential von 0.0015 V.

In Abbildung 3.2 ist das Cyclovoltammogramm des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre dargestellt. In dem Bereich -0.75 V bis -1.0 V ist ein Redoxprozess sichtbar, der vermutlich dem Restsauerstoff, beziehungsweise Restwasser, im System zuzuordnen ist. In dem verwendeten Setup sind komplette inerte Bedingungen nicht zu gewährleisten.

Des Weiteren sind zwei zusätzliche nicht reversible Reduktionsprozesse bei circa -1.8 V

und -2.0 V sichtbar. Aufgrund des Einsatzes einer *pseudo*-Referenzelektrode mussten zwischen zwei amperometrischen Experimenten immer Cyclovoltammogramme aufgenommen werden. Dies diente zur Kontrolle der Reduktionspotentiale, denn mit einer solchen Elektrode kann das Potential nur für kurze Zeit als stabil angenommen werden.

Weiterhin sind in der Abbildung zwei graue Striche bei -1.9 V und -2.4 V eingezeichnet. Es handelt sich hier um die Reduktionspotentiale, die in den nachfolgenden amperometrischen Reduktionsexperimenten untersucht wurden.

In der Abbildung 3.3 sind die Spektren der amperometrischen spektroelektrochemischen IR-Messungen dargestellt. Das schwarze Spektrum ist das Anfangsspektrum,

3. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

bei dem ausschließlich der Knölker-ähnliche Katalysator vorliegt. Die dem initialen Katalysator zugehörigen Schwingungsbanden liegen bei 2063, 2004, 1989 und 1613 cm⁻¹. Für dieses Amperometrieexperiment wurde ein Potential von -1.9 V gegen die Silber-*pseudo*-Referenzelektrode für 300 s angelegt.

Während der Reduktion treten vier weitere Banden bei 1968, 1902, 1872 und 1693 cm⁻¹ auf. Die beiden ersten Schwingungsbanden (blau dargestellte Spezies **B**) sowie die beiden letzten (rot dargestellte Spezies **C**) gehören je zu einer Spezies, die während der Reaktion mit unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten entstehen.

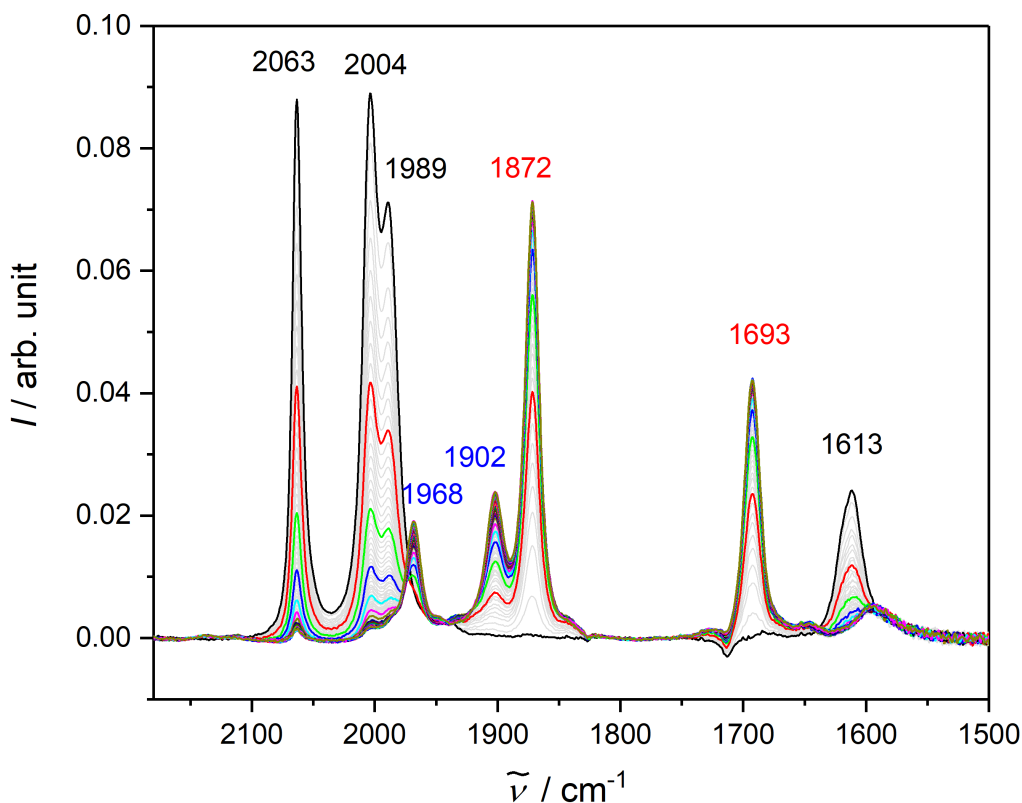


Abb. 3.3.: IR-Spektren der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -1.9 V vs. Ag-Draht für 300 s (● Spezies **A**, ● Spezies **B** und ● Spezies **C**).

Für die Auswertung der Spektren wurden diese mittels des PCD Algorithmus (Pure Component Decomposition Algorithm siehe Abschnitt 2.2) prozessiert und entfaltet. Die erhaltenen Intensitäts-Zeit-Verläufe sowie die Reinspektren der beobachteten Spezies sind in Abbildung 3.4 dargestellt. [111]

Anhand des Intensitäts-Zeit-Verlaufes ist eindeutig sichtbar, dass während der Reduktion zwei neue Spezies entstehen und die initiale Komplex-Spezies nahezu vollständig reduziert wird. Sowohl die blau dargestellte Spezies **B** als auch die rot dargestellte Spezies **C** erreichen nach einer schnellen Bildungsphase ein Plateau. Für den restlichen Verlauf des Experimentes sind keine weiteren Veränderungen zu verzeichnen.

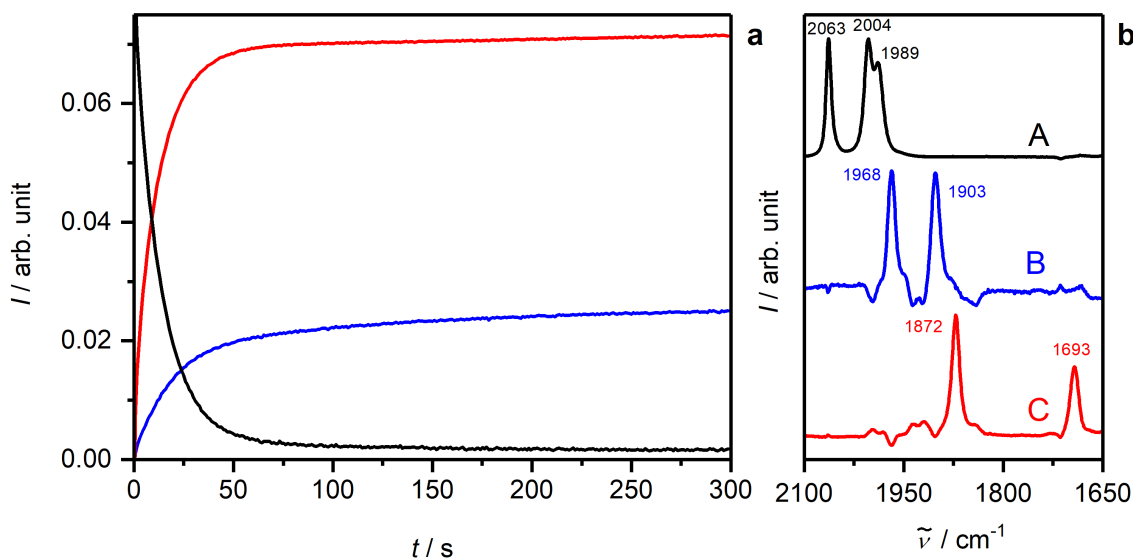


Abb. 3.4.: Intensitäts-Zeit-Verläufe (a) und entfaltete IR-Spektren (b) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -1.9 V vs. Ag-Draht für 300 s.

Mit den erhaltenen Intensitäts-Zeit-Verläufen ist eine Betrachtung hinsichtlich der Kinetik möglich. Die Umrechnung in Konzentrations-Zeit-Verläufe wurde auf der

3. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

Grundlage des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes und der Stoffmengenbilanz mittels des in unserem Arbeitskreis geschriebenen Programmes *Calc C* (programmiert mit PERL) durchgeführt.

Abbildung 3.5 zeigt die Konzentrations-Zeit-Verläufe mit der kinetischen Anpassung. Diese Anpassung wurde mittels einer *Least-Square*-Funktion (Methode der kleinsten Quadrate) durchgeführt. Als kinetisches Modell konnte eine einfache Parallelreaktion angenommen werden und die Fitfunktion zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Das kinetische Modell sowie die zugehörigen differentiellen Zeitgesetze mit $k_1 = 0.0064 \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 0.0751 \text{ s}^{-1}$ sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

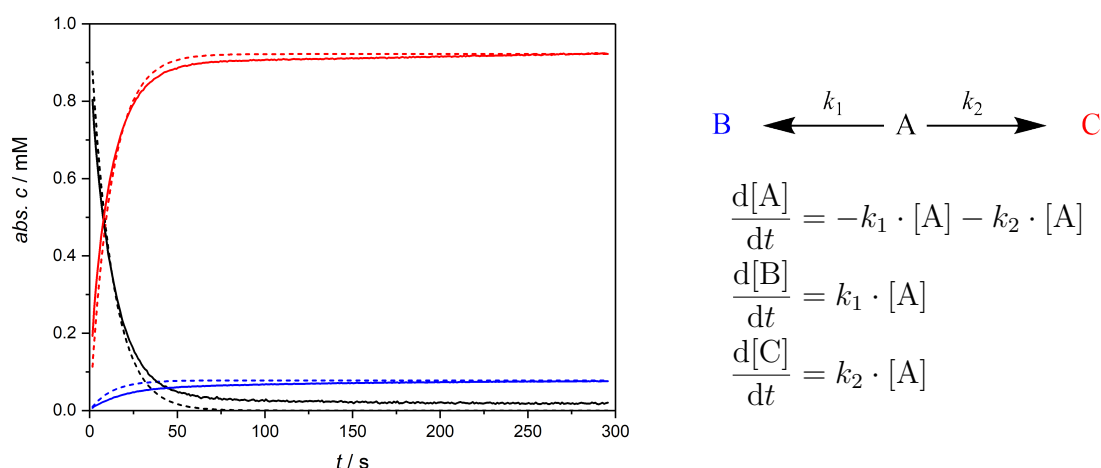


Abb. 3.5.: Anpassung eines kinetischen Modells (gestrichelt) an die Konzentrations-Zeit-Verläufe (durchgezogen) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -1.9 V vs. Ag-Draht für 300 s und das kinetische Modell der Parallelreaktion sowie die zugehörigen differentiellen Zeitgesetze mit $k_1 = 0.0064 \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 0.0751 \text{ s}^{-1}$.

Bei der Betrachtung des Cyclovoltammogramms unter Argon (siehe Abbildung 3.2) wurde ein weiteres Reduktionspotential festgestellt. In unserem nächsten Schritt wurde ein Amperometrieexperiment unter Argon bei einem Potenzial von -2.4 V gegen eine Silber-*pseudo*-Referenzelektrode für eine Dauer von 600 s durchgeführt.

Die IR-Spektren sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Im direkten Vergleich mit dem vorherigen Experiment bei -1.9 V fällt auf, dass nun weitere Banden im Spektrum zu beobachten sind (zusätzlich zu denen bei 1968 , 1903 , 1872 und 1693 cm^{-1}). Diese liegen bei 2113 , 1947 und 1932 cm^{-1} . Bei genauerer Betrachtung der neu auftretenden Banden ist der Beitrag bei 1872 cm^{-1} um 2 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben (Blauverschiebung). Dies lässt vermuten, dass unter dieser Bande vermutlich ein weiterer Schwingungsbeitrag in direkter Nähe liegt, weswegen es zu keiner Signalaufspaltung mehr kommt.

Weiterhin ist im Vergleich mit dem Experiment bei -1.9 V zu verzeichnen, dass die Intensitäten der blau dargestellten Spezies **B** (1968 und 1902 cm^{-1}) stärker ausgeprägt sind.

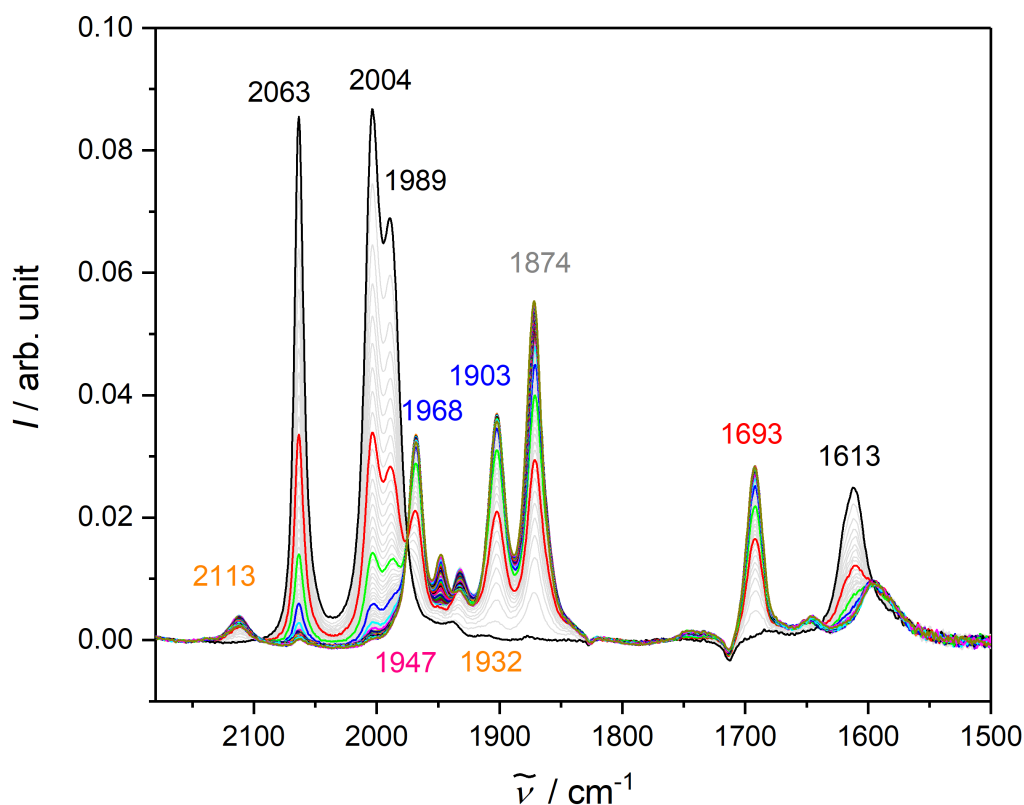


Abb. 3.6.: IR-Spektren der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -2.4 V vs. Ag-Draht für 600 s (● Spezies **A**, ● Spezies **B**, ● Spezies **C**, ● Spezies **D** und ● Spezies **E**).

3. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

Im darauffolgenden Schritt wurden die Spektren wieder mittels der PCD entfaltet. Die Intensitäts-Zeit-Verläufe und die Reinspektren sind in Abbildung 3.7 dargestellt.

Analog zu dem Versuch bei -1.9 V wurden wieder die blau dargestellte Spezies **B** sowie die rot dargestellte Spezies **C** erhalten. Zusätzlich konnten noch zwei weitere Spezies extrahiert werden. Die rot dargestellte und blau dargestellte Spezies haben ähnliche Intensitäts-Zeit-Verläufe wie im vorherigen Experiment und erreichen nach einer Anfangsphase ein Plateau. Die orange dargestellte Spezies **D** hingegen fällt nach einem schnellen Erreichens des Maximum wieder leicht ab. Allein die pink dargestellte Spezies **E** wird über den gesamten Reaktionszeitraum stetig gebildet. Dies weist darauf hin, dass es sich um eine deaktivierte Katalysator-Spezies handelt, welche nicht aktiv am Katalysezyklus teilnimmt.

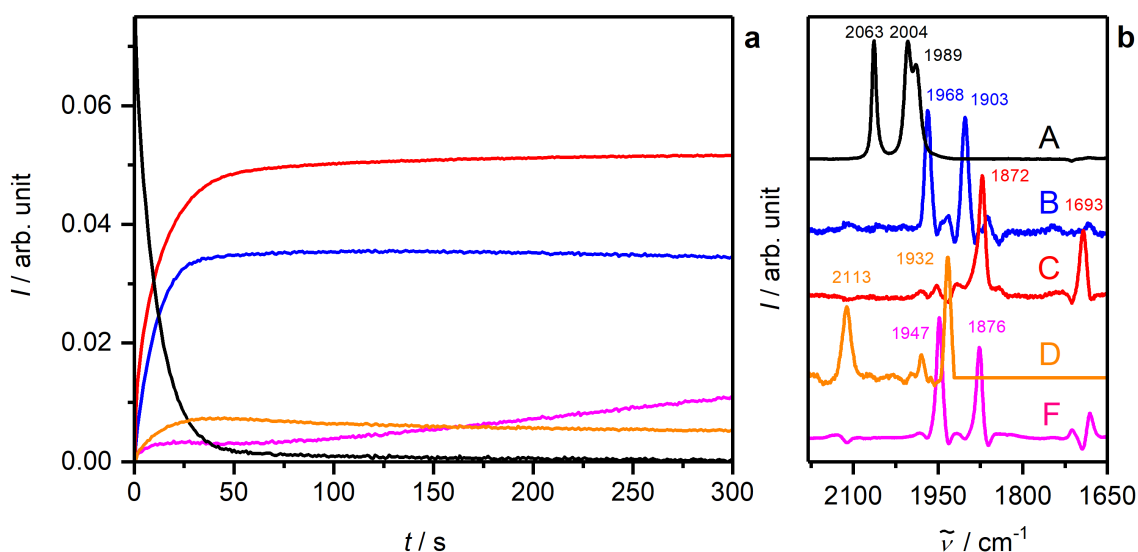


Abb. 3.7.: Intensitäts-Zeit-Verläufe (a) und entfaltete IR-Spektren (b) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -2.4 V vs. Ag-Draht für 600 s (graphische Auftragung bis 300 s).

Die erhaltenen Intensitäts-Zeit-Verläufe wurden abschließend mithilfe von *Calc C* in Konzentrations-Zeit-Verläufe umgerechnet und in Abbildung 3.8 dargestellt. An

diese wurden mittels der *Least-Square*-Funktion ein kinetisches Modell angepasst. Bei dem zugrundeliegenden kinetischen Modell handelt es sich um zwei Parallelreaktionen sowie eine weitere Folgereaktion. Das kinetische Modell und die differentiellen Zeitgesetze mit $k_1 = 0.0356 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.0481 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 0.0127 \text{ s}^{-1}$ und $k_4 = 0.0011 \text{ s}^{-1}$ sind in Abbildung 3.8 aufgeführt.

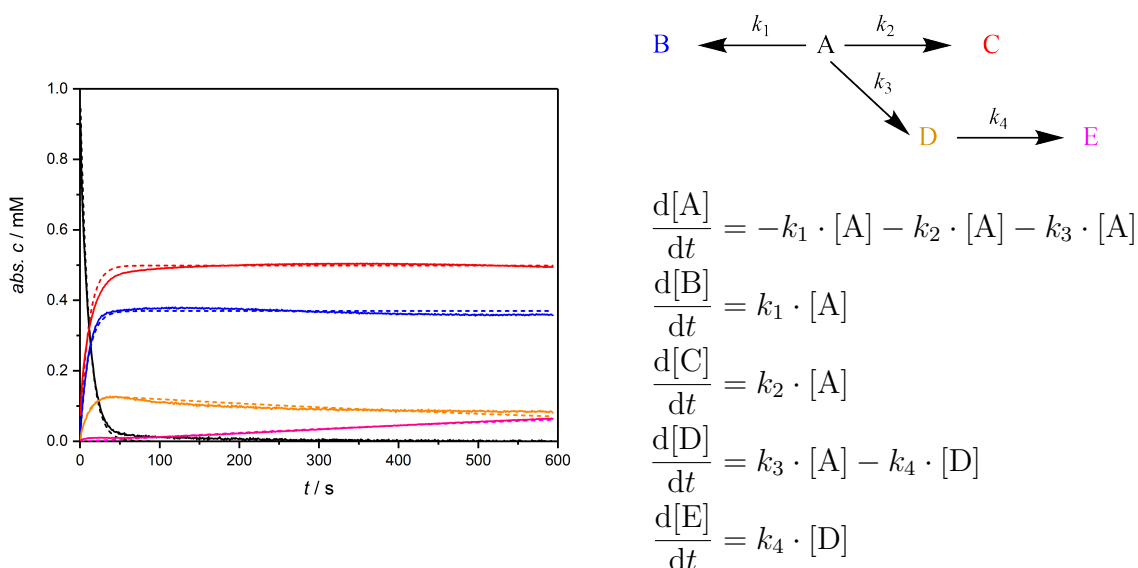


Abb. 3.8.: Anpassung eines kinetischen Modells (gestrichelt) an die Konzentrations-Zeit-Verläufe (durchgezogen) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei $-2.4 \text{ V vs. Ag-Draht}$ für 600 s und das kinetische Modell der Parallelreaktionen und einer Folgereaktion sowie die zugehörigen differentiellen Zeitgesetze mit $k_1 = 0.0356 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.0481 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 0.0127 \text{ s}^{-1}$ und $k_4 = 0.0011 \text{ s}^{-1}$.

3.2. IR-spektroelektrochemische Untersuchungen unter CO₂

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse unter aktiven Reduktionsbedingungen, einer gesättigten CO₂-Atmosphäre, diskutiert. Für die amperometrischen IR-spektroelektrochemischen Experimente unter einer CO₂-Atmosphäre mussten erneut cy-

3. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

cyclovoltammometrische Vorexperimente durchgeführt werden. Der Katalysator wurde in einer Konzentration von 1 mM in Acetonitril eingesetzt. Als Leitsalz wurde Tetra-butylammoniumperchlorat (TBAClO₄) in einer Konzentration von 0.1 M verwendet. Die Reaktionslösung wurde vor den Experimenten 20 Minuten mit CO₂ gespült.

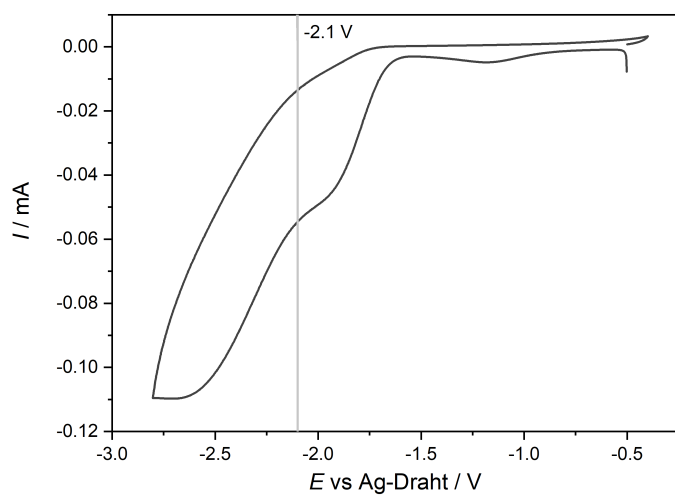


Abb. 3.9.: Cyclovoltammogramm des Knölker-ähnlichen Katalysators (1 mM) unter CO₂-Atmosphäre mit dem Elektrolyten TBAClO₄ (0.1 M), einer Scanrate von 0.1 V/s und einem Steppotential von 0.0015 V.

In Abbildung 3.9 ist das unter CO₂-Atmosphäre aufgenommene Cyclovoltammogramm dargestellt. Ähnlich wie unter der Argon-Atmosphäre sind zwei Reduktionspotentiale bei circa -2.0 V und -2.6 V sichtbar. Im Vergleich mit dem CV unter Argon-Atmosphäre fällt auf, dass die katalytischen Ströme in diesem Experiment stärker ausgeprägt sind. Dies ist dadurch zu erklären, dass der Katalysator bei ausreichend negativen Potentialen das in der Reaktionslösung vorhandene CO₂ reduziert. Durch den

wiederholten Durchlauf des Katalysezyklus werden mehr Elektronen verbraucht und der katalytische Strom steigt.

Für den weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden in den amperometrischen Experimenten zwei verschiedene Potentiale von -2.1 V und -2.5 V für 300 s beziehungsweise 600 s angelegt. Beide Experimente liefern nahezu identische Ergebnisse. Aus diesem Grund werden hier nur die Experimente bei -2.1 V diskutiert. Die Spek-

tren des anderen Versuchs befinden sich im Anhang (siehe Abbildung A.1, A.2 und A.3).

Abbildung 3.10 zeigt die IR-Spektren des amperometrischen Versuches unter einer CO_2 -Atmosphäre bei einem Potential von -2.1 V für 300 s. Es handelt sich um ein Reduktionsexperiment unter katalytisch aktiven Bedingungen.

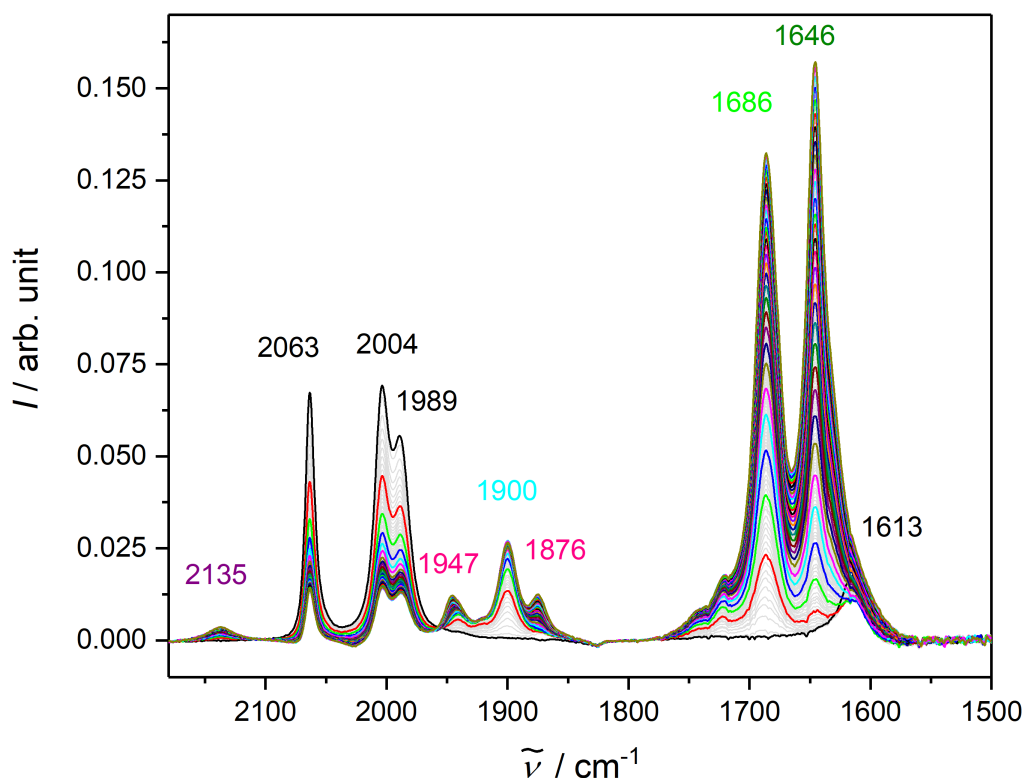


Abb. 3.10.: IR-Spektren der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO_2 -Atmosphäre bei -2.1 V vs. Ag-Draht für 300 s (● Spezies **A**, ● Spezies **E**, ● Spezies **F**, ● CO und ● HCO_3^-).

Auffallend ist, dass die Banden des initialen Katalysator-Komplexes in diesem Experiment nicht vollständig verschwinden, wie es in den Experimenten unter Argon-Atmosphäre der Fall ist. Dies ist dadurch zu erklären, dass der initiale Katalysator-Komplex während des Reduktionsexperimentes den Katalysezyklus wiederholt durchläuft und dadurch ständig neu gebildet wird.

3. CO₂-Reduktion mittels eines Knölkchen-ähnlichen Katalysators

Weiterhin treten zusätzliche Schwingungsbeiträge auf. Die Bande bei 2136 cm⁻¹ kann dem in Acetonitril gelösten Kohlenstoffmonoxid zugeordnet werden. Dieses stellt das Hauptprodukt der CO₂-Reduktion dar. CO weist eine sehr schlechte Löslichkeit in Acetonitril auf und durch das Vorhandensein von CO₂ wird diese zusätzlich verschlechtert. Dadurch kann die geringe Intensität des Beitrages erklärt werden. [57, 126] Es ist anzunehmen, dass das entstandene Kohlenstoffmonoxid aus der Reaktionslösung ausgast.

Neben dem CO sind weitere Banden bei 1686 und 1646 cm⁻¹ detektierbar. Diese sind dem Hydrogencarbonat zuzuordnen. Hydrogencarbonat (HCO₃⁻) kann, mit dem während des Katalysezyklus freigesetzten Wassers, verschiedene anionische Cluster bilden, dessen Schwingungen dann in dem Bereich zwischen 1600 und 1700 cm⁻¹ auftreten. Weiterhin kann HCO₃⁻ durch die Gleichgewichtsreaktion von gelöstem CO₂ und H₂O entstehen. Wasser entsteht während der CO₂-Reduktion als Nebenprodukt. [24, 57, 64, 127]

Zusätzlich zu den Banden des initialen Katalysators, des Hydrogencarbonates und des Produktes CO sind weitere Beiträge im IR-Spektrum sichtbar. Diese liegen bei 1947, 1900 und 1876 cm⁻¹. Die Banden bei 1947 und 1876 cm⁻¹ sind wie in dem Experiment bei -2.4 V unter Argon-Atmosphäre der pink dargestellten Spezies **E** zuzuordnen. Der Beitrag bei 1900 cm⁻¹ tritt in diesem Experiment zum ersten Mal auf.

In einem nächsten Schritt habe ich die Spektren mittels der PCD ausgewertet. Die gewonnenen Intensitäts-Zeit-Verläufe, sowie die Reinspektren sind in Abbildung 3.11 zu sehen.

Die Entwicklung von Hydrogencarbonat (grün) und CO (lila) ist gut nachverfolgbar. Bei der neuen cyan dargestellten Spezies **F** mit dem Schwingungsbeitrag bei 1900 cm⁻¹ wird nach einer Anfangsphase ein quasistationärer Zustand erreicht. Le-

diglich Hydrogencarbonat und die pink dargestellte Spezies **E** erreichen während der gesamten Dauer des Experimentes kein Plateau und werden kontinuierlich weiter gebildet.

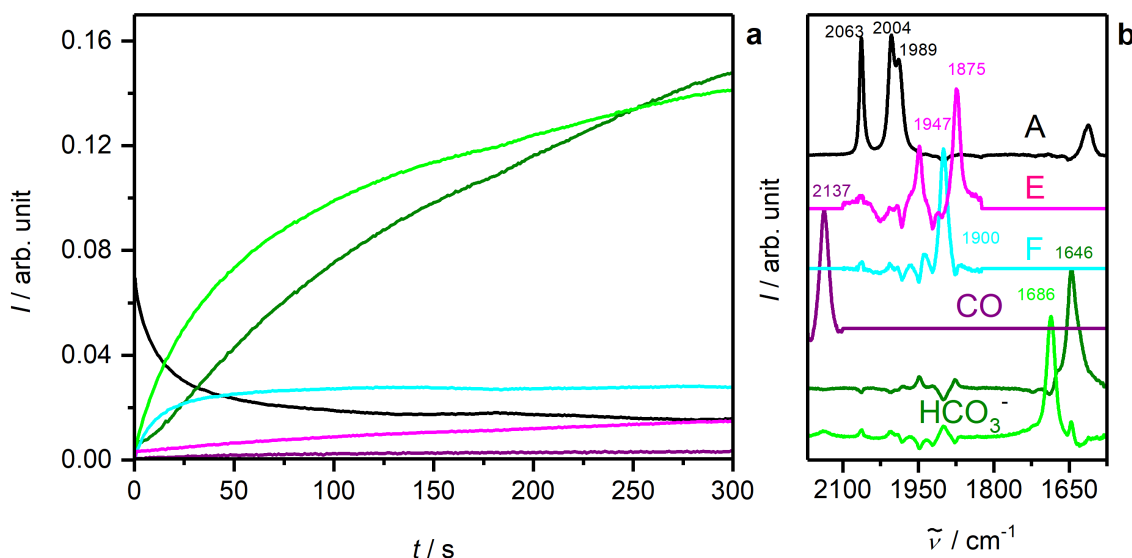


Abb. 3.11.: Intensitäts-Zeit-Verläufe (a) und entfaltete IR-Spektren (b) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO_2 -Atmosphäre bei -2.1 V vs. Ag-Draht für 300 s.

In Abbildung 3.12 sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe aller Katalysator-Spezies dargestellt. Ein kinetisches Modell wurde mittels der *Least-Square*-Funktion angepasst. Dieses, sowie die zugehörigen differentiellen Zeitgesetze mit $k_5 = 0.0010 \text{ s}^{-1}$, $k_6 = 0.0421 \text{ s}^{-1}$ und $k_{-6} = 0.0016 \text{ s}^{-1}$, sind dort gezeigt. Die Umrechnung und Anpassung ist aufgrund der Stoffmengenbilanz nur für die Katalysator-Spezies möglich. Als kinetisches Modell liegt eine Parallelreaktion zugrunde und bei der Reaktion zur cyan dargestellten Spezies **F** ist eine Rückreaktion möglich. Für CO_2 ist die genaue Stoffmenge aufgrund der gewählten Versuchsdurchführung nicht genau bekannt.

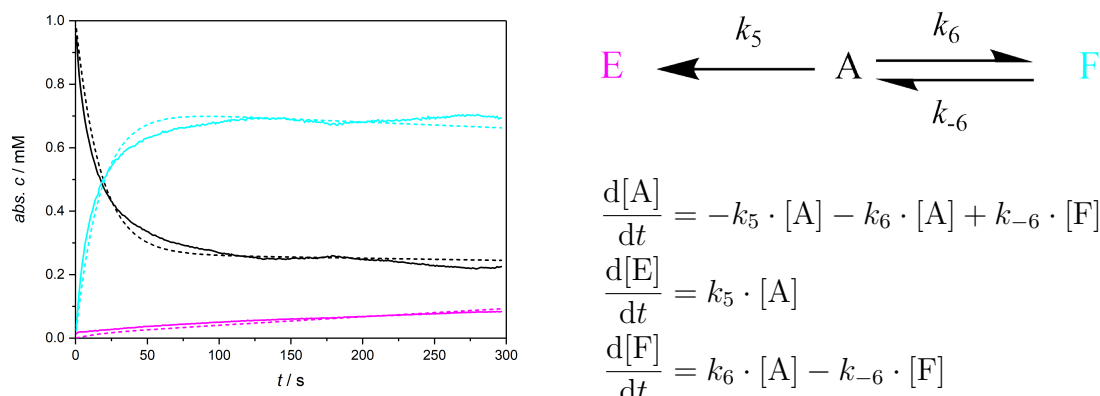


Abb. 3.12.: Anpassung eines kinetischen Modells (gestrichelt) an die Konzentrations-Zeit-Verläufe (durchgezogen) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO₂-Atmosphäre bei -2.1 V vs. Ag-Draht für 300 s und das kinetische Modell der Parallelreaktion mit Rückreaktion sowie die differentiellen Zeitgesetze mit $k_5 = 0.0010 \text{ s}^{-1}$, $k_6 = 0.0421 \text{ s}^{-1}$ und $k_{-6} = 0.0016 \text{ s}^{-1}$.

Das Experiment bei dem stärker negativen Reduktionspotential unterscheidet sich nur in den Intensitäten zu diesem Experiment, dieses ist im Anhang in den Abbildungen A.1, A.2 und A.3 gezeigt.

3.3. Chemische Reduktionsexperimente

Für die Zuordnung der beobachteten Katalysator-Spezies wurden chemische Reduktionsexperimente durchgeführt, welche in diesem Abschnitt diskutiert werden. In Tabelle 3.2 sind die Parameter der im Rahmen dieser Experimente durchgeführten IR-Messungen aufgeführt.

Tabelle 3.2.: Parameter der IR Messungen

Schichtdicke	50 μm
Apertur	1.5 mm
Auflösung	1 cm^{-1}
Spiegelgeschwindigkeit	20 kHz
Scans Hintergrund	128
Scans Probe	128

Der initiale Katalysator-Komplex wurde mittels Kaliumgraphit (KC_8) chemisch reduziert. Zuerst wurden Experimente in Acetonitril mit einem oder zwei Äquivalenten (äq.) KC_8 durchgeführt. Die aufgenommenen IR-Spektren in Abbildung 3.13.a und 3.13.b zeigen, wie bereits in den SEC-Experimenten, entstandene Schwingungsbeiträge bei 1947, 1874 und 1693 cm^{-1} . Für die Reduktion wurden 2 äq. 18-Krone-6-Ether zur Stabilisierung eingesetzt.

Nach erfolgreicher Kristallisation wurde eine Röntgenkristallstruktur von dem erhaltenen Kristall vermessen. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3.13.d gezeigt. [44] Es handelt sich um ein Dimer, welches über eine Fe–Fe-Bindung sowie zwei verbrückende Carbonyl-Liganden gebunden ist. Bei der Bildung des Dimers handelt es sich um eine zwei-Elektronen-Reduktion und damit einhergehender Eliminierung zweier Carbonyl-Liganden. Das Reaktionsschema der Dimerbildung ist in Abbildung 3.13.c dargestellt. Anschließend wurde der erhaltene Kristall wieder in Lösung gebracht und ein IR-Spektrum aufgenommen (siehe Anhang Abbildung A.4). Durch dieses Experiment war die Zuordnung des Dimers zu den IR-Beiträgen bei 1872 und 1693 cm^{-1} möglich.

3. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

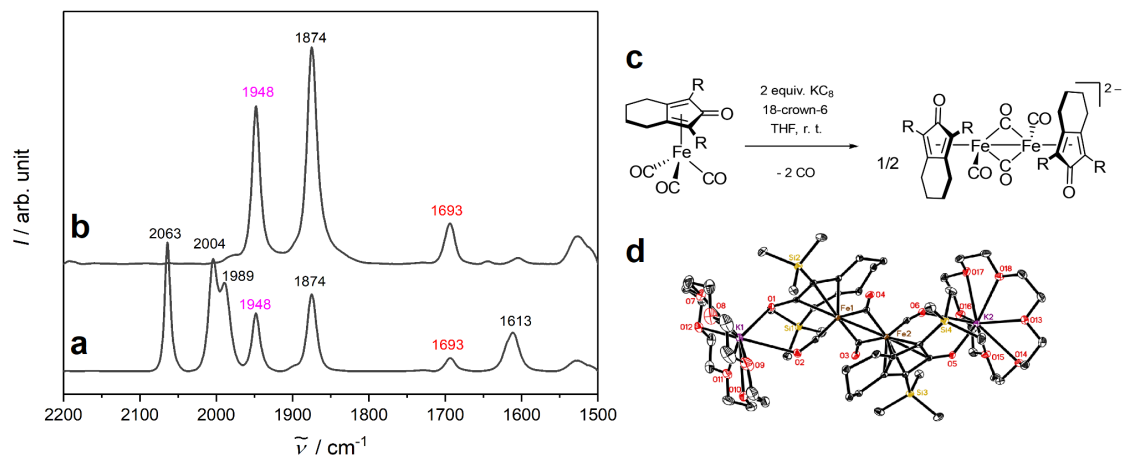


Abb. 3.13.: IR-Spektren des chemisch reduzierten Knölker-ähnlichen Katalysators in Acetonitril. Spektrum (a) mit 1 äq. Kaliumgraphit; Spektrum (b) mit 2 äq. K₂C₈. Chemische Reduktion des Knölker-ähnlichen Katalysators zum Dimer (c) und Kristallstruktur des nachgewiesenen Dimers (d). [44] (Die vollständigen Daten der Röntgenkristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang in Kapitel A.1.)

Weiterhin haben wir in Tetrahydrofuran (THF) fünf Äquivalente des Reduktionsmittels eingesetzt und konnten mittels IR-Spektroskopie feststellen, dass in dem erhaltenen Spektrum ausschließlich die Banden der pink dargestellten Spezies **E** sichtbar sind. Das Spektrum ist in Abbildung 3.14 gezeigt. THF wurde aufgrund besserer Eigenschaften für die Kristallisation eingesetzt. Durch ein anderes Lösungsmittel ändert sich die elektronische Struktur beziehungsweise die Umgebung, und es kommt zu leichten Verschiebungen der IR-Schwingungsbeiträge. Die Beiträge liegen für Spezies **E** bei 1954 und 1887 cm⁻¹.

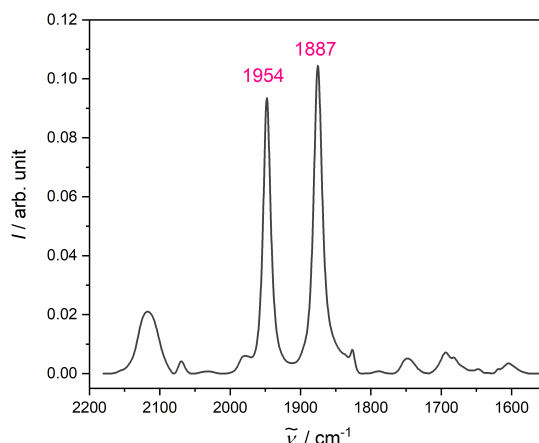


Abb. 3.14.: IR-Spektrum des chemisch reduzierten Knölker-ähnlichen Katalysators in Acetonitril mit 5 äq. KC_8 .

Nach erfolgloser Kristallisation haben wir uns dazu entschieden, für die weitere Strukturaufklärung dieser Spezies **E** die Massenspektrometrie (MS) als Methode einzusetzen. Für diese Untersuchungen wurden wir von der Arbeitsgruppe von Prof. Ralf Zimmermann an der Universität Rostock unterstützt.

Die massenspektrometrischen Messungen wurden mit einem THERMO FISHER LTQ XL Orbitrap Massenspektrometer (Bremen, Deutschland) durchgeführt. Die Elektrosprayionisation (ESI) wurde mittels einer kommerziellen Ionenquelle (Ion-Max-Source, THERMO FISHER SCIENTIFIC, Bremen, Deutschland) in einem negativen Ionenmodus mit einer Kapillarenspannung von 2 kV durchgeführt. Die Lösung mit der reduzierten Spezies wurde in das Massenspektrometer injiziert und der Probenfluss betrug 300 $\mu\text{L}/\text{min}$. Die Spektren wurden mit einer massenspektrometrischen Auflösung von 150 000 aufgenommen.

In Abbildung 3.15 ist das ESI-MS bei einer Spraytemperatur von 38 °C dargestellt. Die Kollisionsspannung (CID) von 20 V wurde angelegt, um etwaige Lösungsmitteladdukte zu entfernen. Diese können als Resultat der Elektrosprayionisierung auftreten. Neben einigen Artefakten aus der restlichen Reduktionslösung ist hauptsächlich

ein Peak bei $m/z = 391.1667$ sichtbar. Dieser ist sehr wahrscheinlich der pink dargestellten Spezies **E** zuzuordnen.

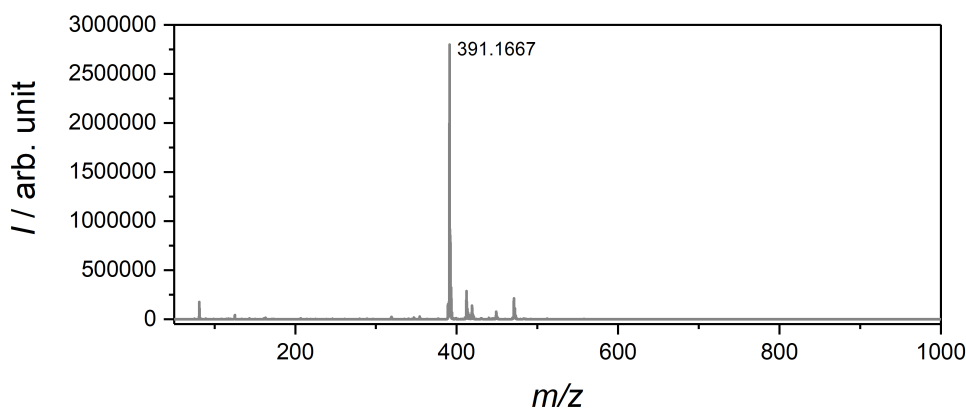


Abb. 3.15.: Spektrum der ESI-FTMS Untersuchung bei 38 °C mit einer kollisionsinduzierten Dissoziationsenergie (CID) von 20 V.

In einem nächsten Schritt wurde der Peak bei $m/z = 391.1667$ mit einem Quadrupol isoliert und mit verschiedenen Kollisionsenergien fragmentiert. Die zugehörigen Massenspektren sind in Abbildung 3.16 gezeigt.

Bei einer Energie von 0 V findet keine Fragmentierung statt (siehe Abbildung 3.16.a). Hingegen treten bei 20 V (siehe Abbildung 3.16.b) zwei zusätzliche Peaks bei $m/z = 363.1667$ und 335.2500 auf. Der Peak bei $m/z = 391.1667$ ist in dem Experiment bei 35 V vollständig fragmentiert (siehe Abbildung 3.16.c).

Wenn diese Peaks näher betrachtet werden, ist erkennbar, dass zwischen den Signalen immer eine Differenz von circa $m/z = 28$ liegt. Diese $m/z = 28$ sind jeweils der exakten Masse eines CO-Liganden zuzuordnen. Während der Fragmentierungsexperimente werden also zwei CO-Liganden von der pink dargestellten Spezies **E** eliminiert.

Durch dieses Wissen und die bekannte exakte molare Masse der Spezies **E**, aus welcher die Elementarzusammensetzung berechnet werden kann, lässt sich ermitteln,

welche Struktur diese hat. Die weitere Strukturaufklärung dieser Spezies wird in Kapitel 3.4 diskutiert.

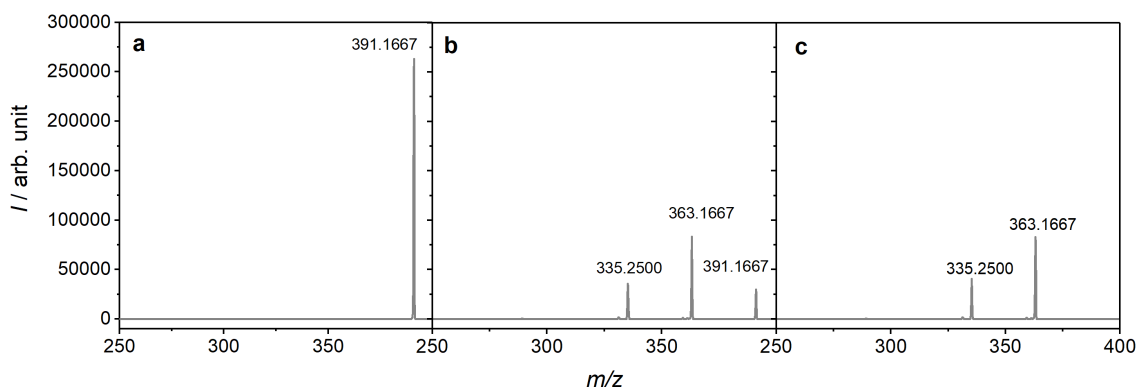


Abb. 3.16.: Spektrum der ESI-MS Untersuchung bei 38 °C und $m/z = 391.1667$ und einer Fragmentierung von 0 V (a), 20 V (b) und von 35 V (c).

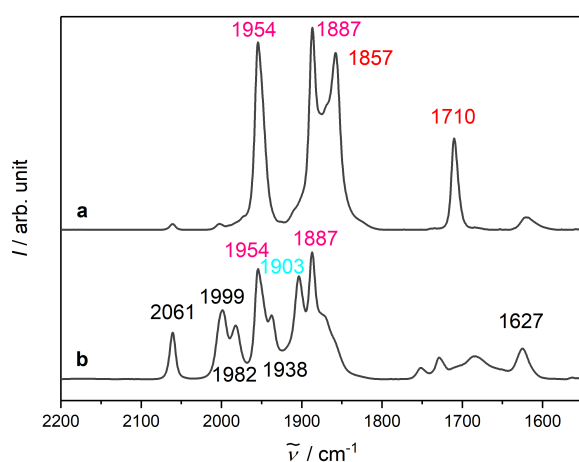


Abb. 3.17.: IR-Spektren der chemischen Reduktion des Knölker-ähnlichen Katalysators mit 2 äq. KC_8 in THF (a) und anschließende Reaktion mit CO_2 (b).

Im nächsten Schritt wurde die Reduktionslösung (2 äq. KC_8 in THF) mit CO_2 versetzt und anschließend ein IR-Spektrum aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 3.17 zu sehen. In Spektrum **a** ist die Reduktionslösung vor CO_2 -Einleitung zu sehen. Hier sind die Banden der Spezies **E** und des Dimers bei 1857 und 1710 cm⁻¹ sichtbar. Spektrum **b** zeigt die Lösung nachdem sie mit CO_2 versetzt wurde. Zual-

lererst fällt auf, dass die Banden des Dimers nicht mehr sichtbar sind und die Schwingungsbeiträge des initialen Katalysators bei 2061, 1999, 1982 und 1627 cm⁻¹ zurück

3. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

gebildet wurden. Dieses lässt vermuten, dass das Dimer mit dem CO₂ reagiert und dadurch die initiale Katalysator-Spezies zurückgebildet wird.

In dem Bereich zwischen 1800 und 1650 cm⁻¹ sind kleine Beiträge sichtbar, die vermutlich Hydrogencarbonat zuzuschreiben sind. Die Spezies **E** ist weiterhin sichtbar. Dies spricht dafür, dass es sich um eine inaktive Spezies handelt, die nicht aktiv am Katalysezyklus teilnimmt. Weiterhin ist eine Bande bei 1903 cm⁻¹ entstanden, die der cyan dargestellten Spezies **F** zugehörig ist.

In einem Experiment mit isotopenmarkiertem ¹³CO₂ wurde überprüft, dass CO₂ reduziert wurde. Die zugehörigen Spektren befinden sich in Abbildung 3.18. Es ist erkennbar, dass die Banden des initialen Katalysator-Komplexes im Experiment mit ¹³CO₂ deutlich breiter sind und dass es bei der Bande bei 2061 cm⁻¹ zu einer klaren Aufspaltung und einer leichten Rotverschiebung kommt. Dieses unterstützt die These, dass der initiale Komplex durch die Reduktion von CO₂ wieder geformt wird.

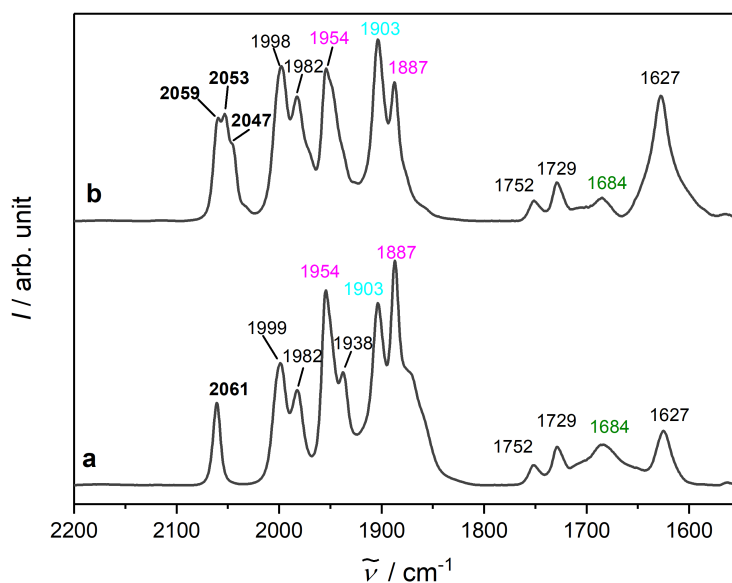


Abb. 3.18.: IR-Spektren des mit 2 äq. KC₈ reduzierten Katalysators und der anschließenden Reaktion mit ¹²CO₂ (a) und ¹³CO₂ (b).

3.4. DFT-Rechnungen zur Stützung der experimentellen Daten

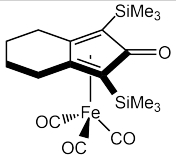
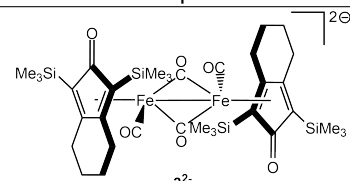
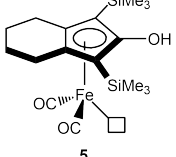
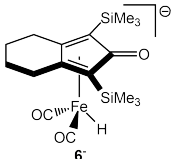
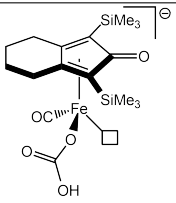
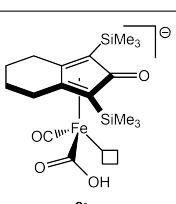
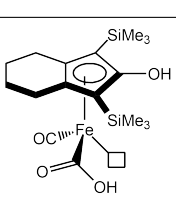
Zur weiteren Identifizierung, sowie Postulierung eines Katalysemechanismus wurden Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen (DFT) durchgeführt, welche in diesem Abschnitt diskutiert werden. Die Berechnungen wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Michael Römelt der Ruhr-Universität Bochum im Rahmen des gemeinsamen Knölker-Projektes durchgeführt.

Alle DFT-Rechnungen wurden mit ORCA (Mülheim/Ruhr, Deutschland) durchgeführt und es wurde mit der Hybrid-funktional-Methode B3LYP gearbeitet. [112] Als Basissatz diente def2-TZVP(-f) und als Auxiliar-Basissatz def2-TZV/J (triple zeta KARLSRUHE-Basissätze). [128] Weiterhin wurde auch ZORA (zeroth order regular approximation) implementiert, um die skalar-relativistischen Effekte zu beschreiben. [129] Dieser Ansatz beruht auf der DIRAC-Gleichung für die KOHN-SHAM Potentiale. Zur Berechnung der Lösungsmittleffekte wurde COSMO (conductor-like screening model) für Acetonitril eingebunden. [130] Die berechneten IR-Spektren wurden mit dem Skalierungsfaktor $f = 0.9816$ angepasst, damit die theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen vergleichbar sind. Das ist notwendig, da die experimentellen Messungen in Lösung durchgeführt wurden, die theoretischen Werte in der Gasphase berechnet wurden. Die experimentellen IR-Banden wurden gegen die berechneten aufgetragen und aus dem Anstieg der Geraden der Skalierungsfaktor bestimmt. Abschließend wurden alle berechneten Spektren mit diesem Faktor korrigiert. [102]

Tabelle 3.4 zeigt alle berechneten Spezies, sowie die zugehörigen experimentellen und theoretisch berechneten IR-Schwingungsbeiträge. Die Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Daten ist deutlich erkennbar. Die maximale Abweichung der theoretischen von den experimentellen Daten beträgt 2.05 %.

3. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

Tabelle 3.3.: Berechnete und experimentelle IR-Banden der Knölker-ähnlichen Spezies (Skalierungsfaktor $f = 0.9816$)

Spezies	Experimentelle IR-Banden / cm ⁻¹	Berechnete IR-Banden / cm ⁻¹
 1	2063 2004 1989 1613	2063 2001 1991 1588
 3 ²⁻	1872 1693	1883 1697
 5	1968 1903	1971 1890
 6 ⁻	1948 1876	1949 1873 1868
 7 ⁻		1908 1638
 8 ⁻	1900	1882
 9		1939

Der initiale Katalysator-Komplex **A** wird im weiteren Verlauf als Komplex **1** bezeichnet.

Die blau dargestellte Spezies **B** konnte dem Komplex **5** mittels der DFT-Rechnungen zugewiesen werden. Er weist am Ligand nun eine Hydroxid-Gruppe anstelle des Ketons auf und weiterhin liegt am Metallzentrum eine Ligandenfehlstelle vor.

Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse, sowie der theoretischen Berechnungen konnte das Dimer (rot dargestellte Spezies **C**) der amperometrischen Messungen unter Argon dem Komplex **3²⁻** zugeordnet werden.

Für die orange dargestellte Spezies **D** mit den Beiträgen bei 2113 und 1932 cm⁻¹ konnten keine möglichen Strukturen und Zuordnungen getroffen werden. Es wäre denkbar, dass ein Ligandenaustausch mit dem Lösungsmittel Acetonitril stattgefunden hat. Solche Komplexe wurden bereits in den 80er Jahren nachgewiesen. Auch dass die Reaktion unter inerten Bedingungen durchgeführt wurde und durch Licht angeregt wurde, bestärkt die Vermutung einer solchen Spezies. [131, 132]

Im Rahmen der chemischen Reduktionsexperimente wurde mithilfe der Massenspektrometrie bezüglich der pink dargestellten Spezies **E** festgestellt, dass diese eine molare Masse von 391 g/mol hat und dass zwei Carbonyl-Liganden vorhanden sind. Auf Basis dieser beiden Punkte wurden Berechnungen für mögliche Strukturen durchgeführt und die berechneten IR-Schwingungsbeiträge mit den experimentellen verglichen. Letztendlich konnte die Spezies **E** dem Komplex **6⁻** zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich um einen hydridischen, negativ geladenen Komplex.

Zur Identifikation der cyan dargestellten Spezies **F** wurden verschiedene Strukturen berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. In diesem Fall war es uns nicht möglich eine eindeutige Zuordnung zu treffen. Die Komplexe **7⁻**, **8⁻** und **9** sind denkbare Strukturen, welche der Spezies **F** zugeordnet werden könn-

ten. Bei Spezies **7**[−] handelt es sich um einen negativ geladenen Komplex mit einem Hydrogencarbonat-Liganden, bei Spezies **8**[−] weist der negativ geladene Komplex einen Formiat-Liganden auf und der Komplex **9** hat bei dem Formiat-bindenden Komplex eine Hydroxid-Gruppe am Liganden anstelle des Ketons. Es war uns chemisch nicht möglich, diese Spezies zu isolieren, um weitere Experimente zur eindeutigen Identifikation durchzuführen.

Im Anhang in den Tabellen A.1, A.2, A.3, A.4, A.5, A.6 und A.7 befinden sich die Daten der optimierten Strukturen.

3.5. Zusammenfassung

In dem Kapitel 3.4 wurde bereits ein erster Vergleich der experimentellen und der theoretischen Daten durchgeführt. Dieser Abschnitt soll die Ergebnisse noch vertiefen und abschließend zusammenfassen.

Der im Rahmen dieser Arbeit IR-spektroelektrochemisch untersuchte Knölker-ähnliche Katalysator wurde bereits in vorherigen Arbeiten auf die photokatalytische Aktivität untersucht. [64] Aufgrund der vielfältigen Einsetzbarkeit von photokatalytisch aktiven Katalysatoren, haben wir diesen Katalysator hinsichtlich seiner elektrokatalytischen Aktivität untersucht. [22] In dieser Arbeit wurde der Fokus auf der spektroelektrochemischen IR-Untersuchungen gelegt.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen wurden in *Organometallics* veröffentlicht. [44] Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse stellen primär die Resultate meiner eigenen Untersuchungen im Rahmen des gemeinsamen Projektes dar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Katalysator auch elektrokatalytisch aktiv ist. [22, 44] Mithilfe der cyclovoltammometrischen Untersuchungen konnten wir

die CO₂-Reduktionspotentiale ermitteln, um auf Basis dieses Wissens die amperometrischen Experimente durchzuführen. Durch eine angepasste Datenverarbeitung und die Spektrenzerlegung konnte ich einzelne Katalysator-Spezies nachweisen. Ich war in der Lage für alle Amperometrieexperimente ein passendes kinetisches Modell zu entwickeln. Dabei ist es wichtig, dass diese kinetischen Modelle mit dem postulierten Katalysemechanismus im Einklang stehen.

Unser postulierter Mechanismus beruht auf zwei möglichen Reduktionswegen, die auf konkurrierenden Parallelreaktionen beschrieben werden können. Dieses wird auch durch die entwickelten kinetischen Modelle bestätigt. Weiterhin ist es uns gelungen, durch chemische Reduktionsexperimente, die mit Röntgenstrukturanalysen, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie verbunden wurden, einige Spezies bestimmten Komplexen zuzuordnen. Durch ergänzende und stützende DFT-Rechnungen gelang es uns weitere Spezies zu identifizieren. Diese sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Der Katalysezyklus ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Unser initialer Komplex **1** wird zu Spezies **4**[−] reduziert und ein Carbonyl-Ligand wird im Zuge dieser Reduktion eliminiert. Durch einen weiteren Reduktionsschritt und Protonenaufnahme kann die inaktive Spezies **6**[−] geformt werden. Diese ist energetisch so stabil, dass sie nicht weiter reagiert.

Konkurrierend dazu kann Spezies **4**[−] auch dimerisieren. Dieses Dimer **4**₂ kann CO₂ reduzieren und es werden die Spezies **7**[−] und **1** gebildet. Durch erneute Elektronenzufuhr können beide Spezies wieder zur Spezies **4**[−] reduziert werden und den Katalysezyklus wieder durchlaufen.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass Spezies **4**[−] durch Protonenaufnahme zu Spezies **5** reagiert. Diese formt anschließend durch Bindung von CO₂ und Aufnahme von einem Proton und Elektron Spezies **9**. Durch eine folgende Wassereliminierung wird die initiale Katalysator-Spezies gebildet, welche den Katalysezyklus erneut durchlaufen kann.

3. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

In Abbildung 3.20 ist das Reaktionsenergieprofil des Katalysezyklus dargestellt. Anhand dieses Profils wird deutlich, dass beide Reaktionswege energetisch möglich sind. Weiterhin ist die Spezies **6**[−] energetisch sehr stabil, was die Akkumulation als inaktive Spezies während der Reaktion ohne Weiterreaktion erklärt.

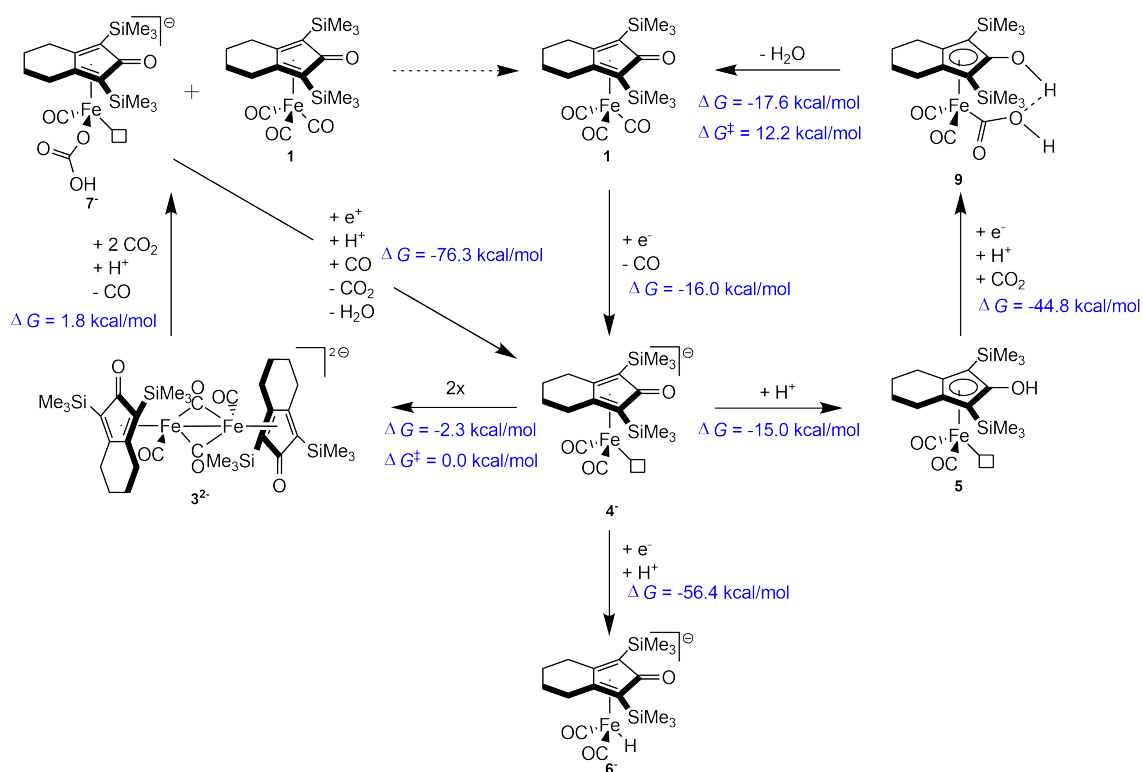


Abb. 3.19.: Postulierter Katalysemechanismus der Eisen-katalysierten CO₂-Reduktion. [44]

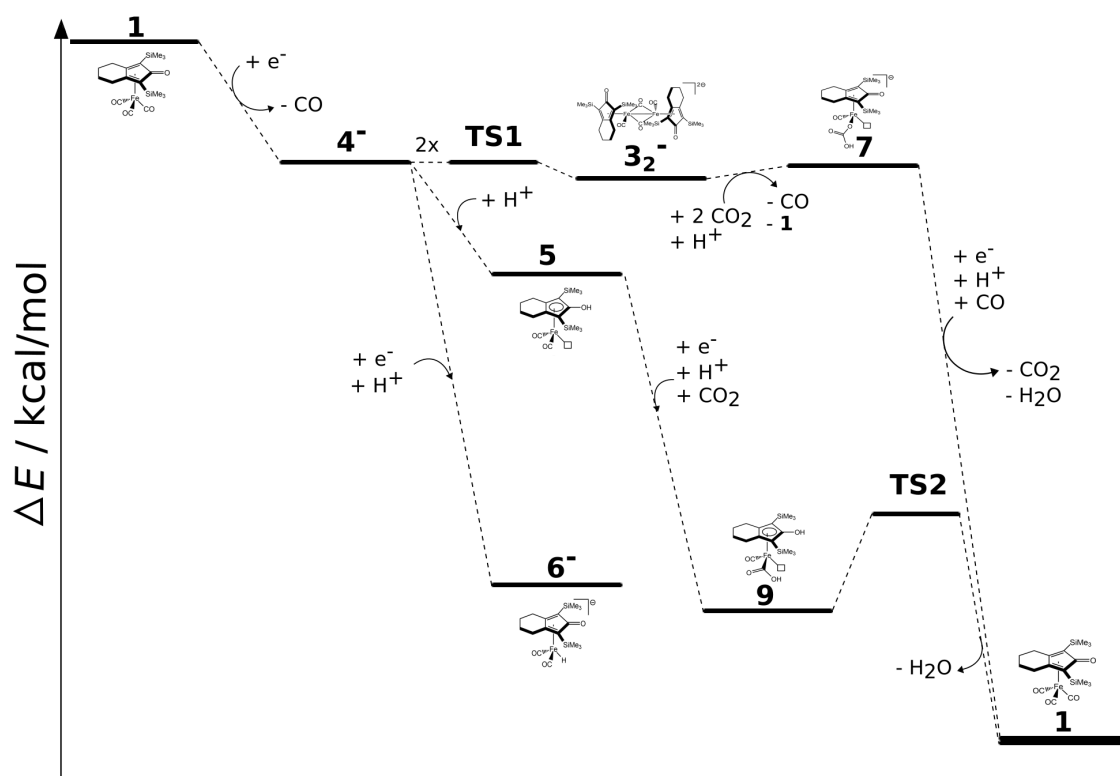


Abb. 3.20.: Reaktionsenergieprofile der möglichen Reaktionswege im Katalysezyklus der CO₂-Reduktion mittels des Knölker-ähnlichen Reduktionskatalysators.

4. CO₂-Reduktion mittels eines Mangandiimin-Katalysators

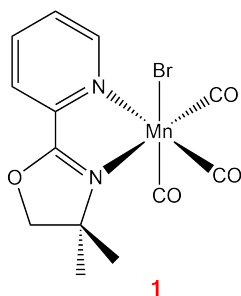


Abb. 4.1.: Mangandiimin-Katalysator (Spezies **1**).

Der 4,4-Dimethyl-2-(2-pyridyl)-oxazolin-*N,N*-bromotricarbonylmangan-Katalysator, oder auch kurz Mangandiimin-Katalysator, wurde hinsichtlich seiner Aktivität im Rahmen der CO₂-Reduktion untersucht. Dieser Katalysator wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Matthias Beller am LIKAT synthetisiert und bezüglich der photokatalytischen Aktivität untersucht. Anschließend wurde die elektrokatalytische Aktivität in der Arbeitsgruppe von Dr. Robert Francke an

der Universität Rostock getestet. Die in dieser Arbeit beschriebenen und von mir durchgeführten IR-spektroskopischen Experimente beruhen auf den Ergebnissen der anderen Arbeitsgruppen und erweitern diese um ein mechanistisches Verständnis. Es war uns gemeinsam möglich, einen Katalysemechanismus zu postulieren, der in *ACS Catalysis* veröffentlicht wurde. [109, 110] Weiterhin habe ich im Rahmen eines ERASMUS+ Aufenthaltes (09/2019–11/2019) an der Universität Stockholm quantenchemische Rechnungen durchgeführt. In dieser Arbeit werde ich mich primär auf die von mir durchgeführten Experimente und Ergebnisse konzentrieren.

4.1. Synthese des Mangandiimin-Katalysators

Der untersuchte Mangandiimin-Komplex [Mn(pyrox)(CO)₃Br] wurde, wie in der Literatur beschrieben, in der Arbeitsgruppe von Prof. Matthias Beller am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. synthetisiert. [67]

Es wurden 100 mg des Komplexes [Mn(CO)₅Br] mit 64.1 mg des Liganden 4,4-Dimethyl-2-(2-pyridyl)-oxazolin in 20 ml trockenem Diethylether unter Argon-Atmosphäre für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion bildete sich ein oranger Niederschlag. Nach dem Runterkühlen wurde die Lösung *in vacuo* eingengt, mit *n*-Pentan überschichtet und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der Niederschlag wurde abgetrennt und mit einer geringen Menge Diethylether gewaschen. Der Komplex wurde mit einer Ausbeute von 85 % erhalten. Die Syntheseroute ist in Abbildung 4.2 dargestellt und die NMR-Shifts, IR-Schwingungsbeiträge und ESI-HR-MS Daten sind nachstehend aufgelistet. [109]

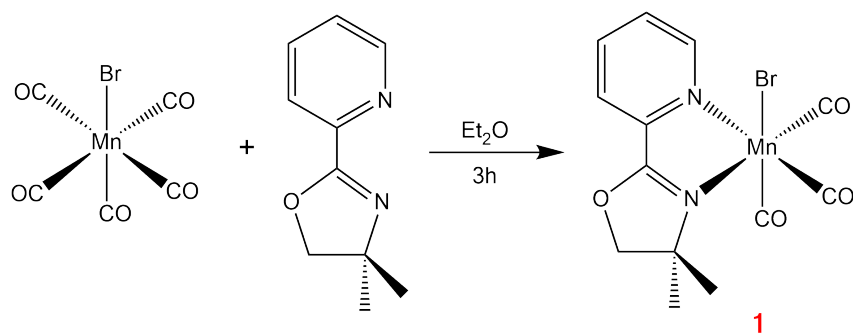


Abb. 4.2.: Syntheseroute von [Mn(pyrox)(CO)₃Br].

¹H-NMR: (300 MHz, CD₂Cl₂, ppm) δ = 9.16 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 8.02 (td, *J* = 7.7 Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.93 - 7.83 (m, 1H), 7.62 (ddd, *J* = 7.7 Hz, 5.4 Hz, 1.6 Hz, 1H), 4.61 (s, 2H), 1.72 (s, 3H), 1.66 (s, 3H).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 154.7, 153.9, 138.9, 128.3, 125.2, 83.5, 69.4, 28.2, 28.0.

IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) / \text{cm}^{-1} = 2028, 1932, 1923$.

HR-MS (ESI): berechnete Masse: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrMnN}_2\text{O}_4$ (M+Na): 416.92532, 418.92341;
gefundene Masse: 416.92505, 418.92312.

4.2. Photokatalytische *in situ*

IR-spektroskopische Experimente

Die photokatalytischen Experimente wurden in Acetonitril (MeCN) in der Anwesenheit von Triethanolamin (TEOA) in einem Verhältnis von 5:1 durchgeführt. Das TEOA dient in diesem Experiment als Protonendonator.

Der Mangandiimin-Katalysator **1** wurde in einer Konzentration von 20 μmol vorgelegt und von dem Photosensibilisator-Präkursor $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]$ wurden 20 μmol zur Reaktionslösung hinzugefügt. Der heteroleptische Photosensibilisator wurde *in situ* geformt. Dafür wurden 20 μmol Bathocuproine und 60 μmol des Xantphos-Liganden hinzugefügt. 200 mg 1,3-Di-methyl-2-phenylbenzimidazoline (BIH) dienten als Elektronendonator in der Reaktion.

Die Reaktionslösung wurde auf 298 K temperiert und mit Licht der Wellenlänge von 415 nm bestrahlt. Als Strahlungsquelle diente die LUMATEC SUPERLITE 400 (Deisenhofen, Deutschland), welche auf eine Leistung von 70 mW kalibriert wurde.

Die IR-Spektren wurden mit dem TENSOR 27 von BRUKER OPTIK (Ettlingen, Deutschland) aufgenommen. Die Reaktionslösung wurde kontinuierlich mittels einer Mikrozahnringpumpe durch die IR-Messzelle gefördert. Vor dem Reaktionsstart wurde die Lösung und der Gasraum der Messzelle mit CO_2 saturiert. Anschließend wurden die Hintergrundspektren aufgenommen und danach konnte die Messung gestartet werden. In Tabelle 4.2 sind die Parameter der *in situ* IR-Messungen aufgeführt.

Tabelle 4.1.: Parameter der *in situ* IR-Messungen

Schichtdicke	100 μm
Apertur	1 mm
Auflösung	1 cm^{-1}
Spiegelgeschwindigkeit	20 kHz
Scans Hintergrund	128
Scans Probe	32
Temperatur	25 °C

In Abbildung 4.3 sind die ersten 100 IR-Spektren des *in situ* IR-Experimentes gezeigt. Das rote Spektrum ist das erste und hier liegt ausschließlich der initiale Mangandiimin-Katalysator **1** vor. Die zugehörigen Banden liegen bei 2028, 1932 und 1923 cm^{-1} . Diese Banden nehmen über den Reaktionszeitraum ab und verschwinden letztendlich vollständig.

Des Weiteren treten mehrere neue Beträge auf, welche zwei verschiedenen Katalysator-Spezies zuzuordnen sind. Die Banden bei 2049, 1959 und 1949 cm^{-1} sind auf einen Solvens-Komplex **5** (Tabelle 4.2) zurückzuführen. Für dessen Bildung wurde der Bromid-Ligand gegen ein Acetonitril-Solvensmolekül als Ligand ausgetauscht. Die Zuordnung konnte mittels Literaturdaten getroffen werden. [38, 58, 61, 66] Weiterhin waren wir in der Lage diesen Komplex zu synthetisieren. Durch NMR- und IR-Spektroskopie konnten nachweisen, dass es sich um den Komplex **5** handelt. Der synthetisierte Solvens-Komplex weist Beiträge bei 2049, 1958 und 1951 cm^{-1} auf. Diese stimmen mit den Banden aus dem *in situ* IR-Experiment überein. Ein Spektrum dazu und die NMR-Shifts, sowie die Syntheseroute befinden sich im Anhang in Abbildung A.6. Die weiteren auftretenden Banden bei 1961, 1930, 1881 und 1857 cm^{-1} gehören zu einer neuen Spezies **4₂** (Tabelle 4.2). Diese kann durch Literaturdaten einem Dimer zugeordnet werden. [25, 58, 61, 62, 65, 66]

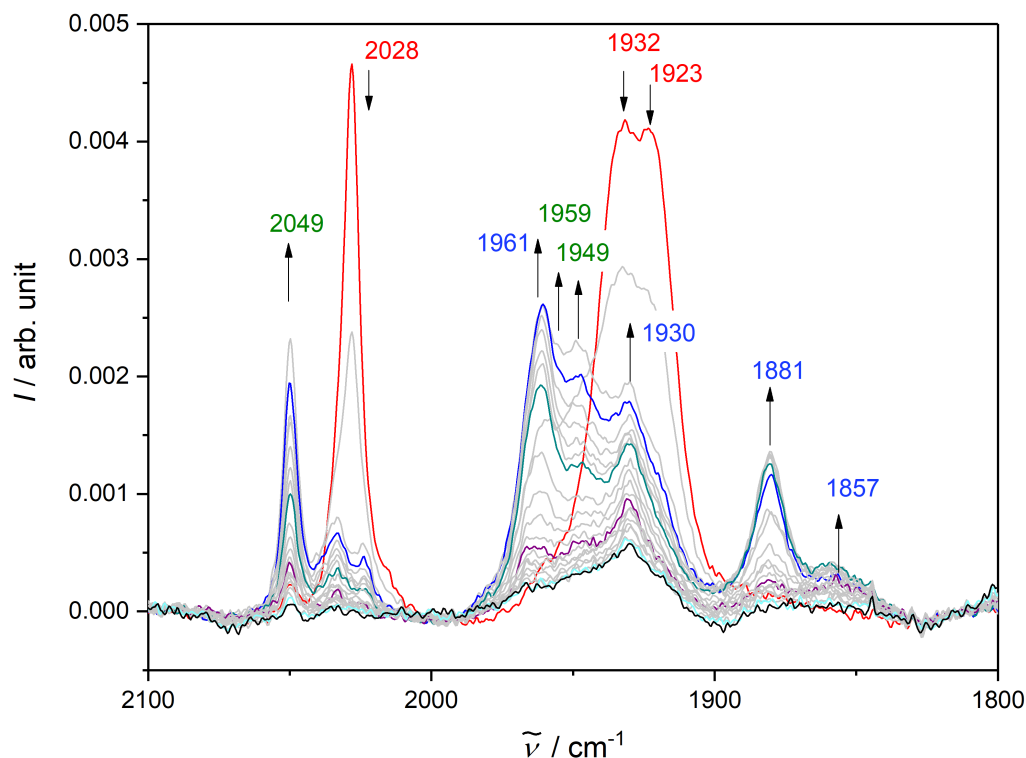


Abb. 4.3.: IR-Spektren der photokatalytischen CO₂-Reduktion (● Spezies 1, ● Spezies 4₂ und ● Spezies 5).

Die beiden neuen Katalysator-Spezies 5 und 4₂ werden anfangs gebildet, zersetzen sich aber bis zum Ende des Experimentes wieder. Dieses ist bei der Betrachtung des letzten Spektrums (schwarz) eindeutig zu beobachten. In diesem Spektrum treten nahezu keine Carbonylschwingungsbeiträge auf. Die zugehörigen Strukturen der Spezies sind in Abbildung 4.5 gezeigt.

Weiterhin ist zu erwähnen, dass in den IR-Spektren kein Beitrag von unkoordiniertem Kohlenstoffmonoxid (CO) beobachtet werden konnte. Dies ist, wie auch in Kapitel 3, auf die geringe CO-Löslichkeit in dem gewählten Lösungsmittel Acetonitril zurückzuführen. [57, 126] CO konnte jedoch über entnommene Gasproben mittels Gaschromatographie nachgewiesen werden. [109, 110] In Tabelle 4.2 sind die IR-Banden, welche den jeweiligen Spezies zugeordnet wurden, aufgeführt.

Tabelle 4.2.: Zuordnung der IR-Banden des photokatalytischen Experiments

	Spezies	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			
1	[Mn(pyrox)(CO) ₃ Br]	2028	1932	1923	
4₂	[Mn(pyrox)(CO) ₃] ₂	1961	1930	1881	1857
5	[Mn(pyrox)(CO) ₃ (MeCN)]	2049	1959	1946	

In Abbildung 4.4 sind die IR-Spektren des Kontrollexperimentes unter einer ¹³CO₂-Atmosphäre gezeigt. Im Vergleich zu dem Experiment mit ¹²CO₂ sind keine großen Unterschiede zu beobachten. Lediglich geringe Verschiebungen der Banden sind zu verzeichnen. Dies kann auch auf der Auflösung des Spektrometers beruhen oder auf die Überlagerung der Banden zurückzuführen sein.

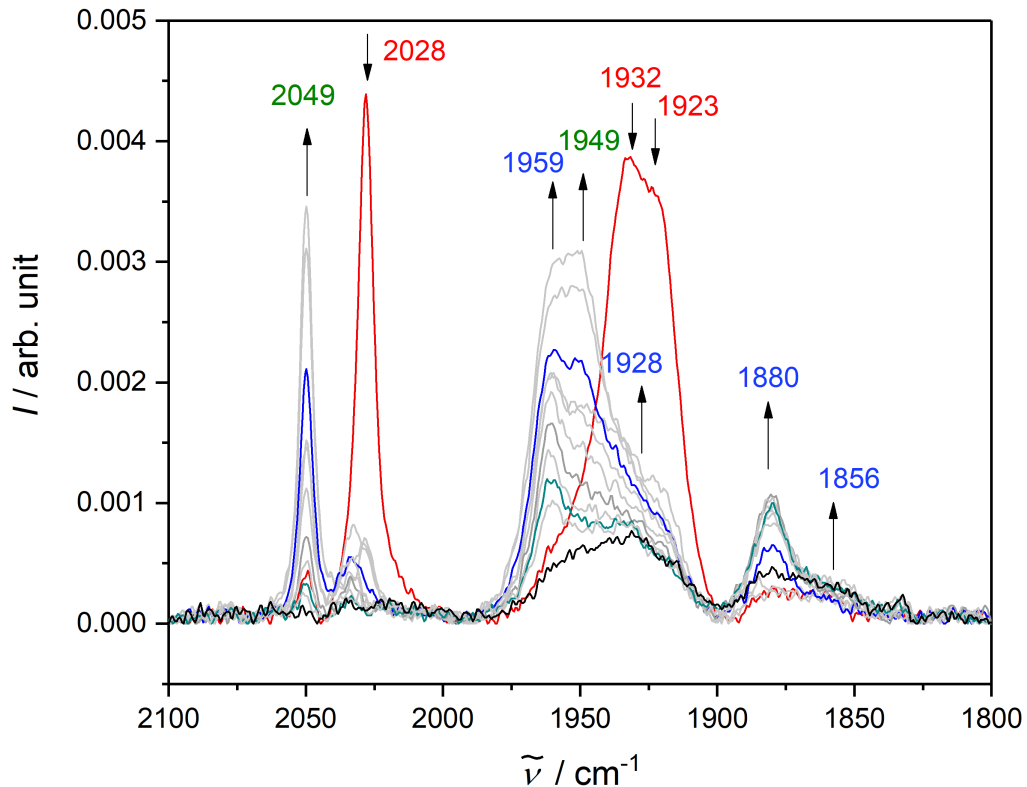


Abb. 4.4.: IR-Spektren der photokatalytischen CO₂-Reduktion mit isotopenmarkierten ¹³CO₂ (● Spezies 1, ● Spezies 4₂ und ● Spezies 5).

Aus den experimentellen Resultaten konnten wir einen katalytischem Mechanismus postulieren, der in Abbildung 4.5 dargestellt wird. [109, 110] Der initiale Katalysator **1** wird reduziert, und es findet zeitgleich eine Eliminierung des Bromid-Liganden statt.

Der resultierende radikalische Komplex **4**[•] ist sehr kurzlebig, sodass eine Detektion mittels IR-Spektroskopie nicht möglich war. Der Komplex dimerisiert aufgrund seiner radikalischen Struktur. Weiterhin ist diese Dimerisierung reversibel. Das Dimer **4**₂ konnte spektroskopisch beobachtet werden.

Im nächsten Schritt wird der Komplex weiter zu Spezies **6** reduziert. Dieser war ebenfalls nicht detektierbar. Das kann durch den experimentellen Aufbau unseres photokatalytischen Experimentes begründet werden. Es handelt sich um ein *in situ* Setup, bei welchem die Reaktionslösung während der IR-Messung aus dem Reaktionsgefäß in die IR-Messzelle gepumpt wird und anschließend wieder in das Reaktionsgefäß überführt wird. Der Teil der Reaktionslösung, welcher sich in der IR-Messzelle befindet, wird nicht bestrahlt. Es ist anzunehmen, dass dieser Komplex ohne andauernde Bestrahlung zu kurzlebig ist, um nachgewiesen zu werden und dass sich der Komplex bereits in der Pumpschleife zersetzt.

Es ist anzunehmen, dass der Komplex **6** die aktive Spezies in unserem Katalysezyklus ist und in einem nächsten Reaktionsschritt CO₂ koordiniert. Diese Zwischenstufe ist wieder zu reaktiv, als dass sie detektiert werden könnte.

Anschließend wird das CO₂ reduziert und CO und H₂O freigesetzt. Für diesen Prozess sind Protonen notwendig, welche von dem Protonendonator TEOA freigesetzt werden. Dieser liegt im Überschuss vor. Gleichzeitig wird ein Solvens-Komplex **5** gebildet, welchen wir spektroskopisch nachweisen konnten. Dieser Komplex könnte durch eine einfache Solvolyse gebildet werden.

Durch eine weitere Reduktion und die Eliminierung des Solvens-Moleküls wird der radikalische Komplex **4**[•] gebildet und kann den Zyklus wieder durchlaufen. Alle nicht detektierbaren Spezies sind in grau gezeichnet.

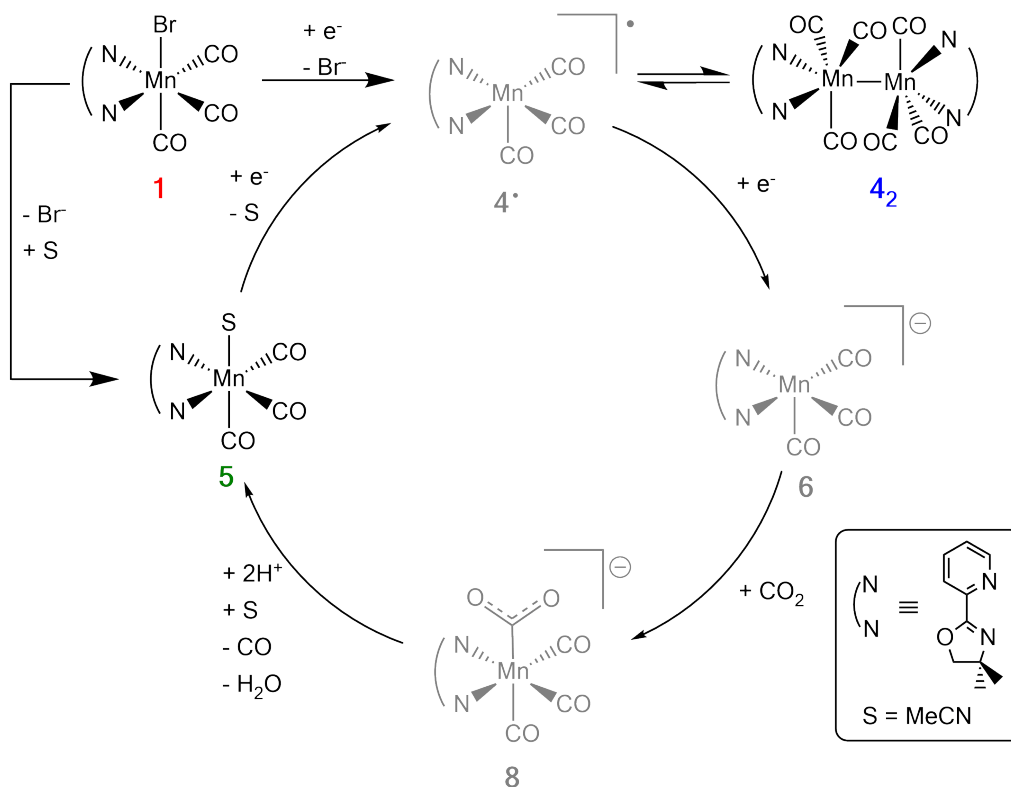


Abb. 4.5.: Postulierter Katalysemechanismus der photokatalytischen CO₂-Reduktion mithilfe des Mangandiimin-Katalysators (in schwarz dargestellt und farbig nummeriert die mittels IR-Spektroskopie beobachteten Spezies).

4.3. Elektrochemische Untersuchungen

Bevor die IR-spektroelektrochemischen Untersuchungen durchgeführt werden konnten, mussten, wie bereits bei dem Knölker-ähnlichen Katalysator-Komplex, elektrochemische Voruntersuchungen durchgeführt werden. Dieses war notwendig, um die Reduktionspotentiale zu ermitteln.

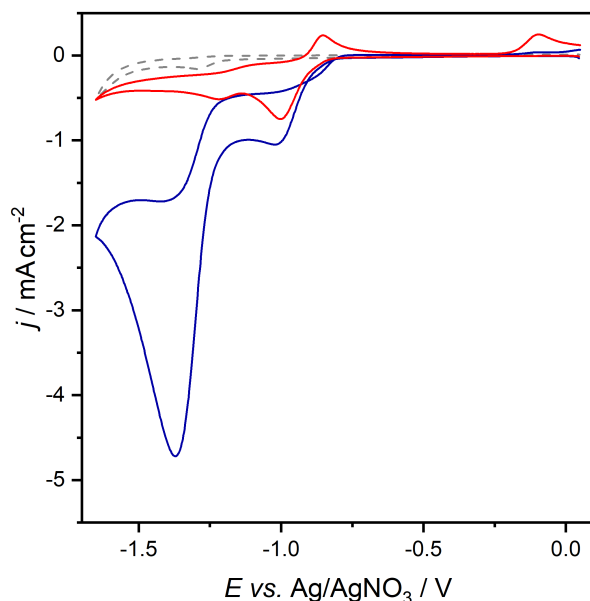


Abb. 4.6.: Cyclovoltammogramm des Mangan-diimin-Katalysators (1 mM) mit TFE (1 M) und [TBA][PF₆] (0.1 M) in Acetonitril unter Argon-Atmosphäre (rot) und CO₂-Atmosphäre (blau) sowie die Blankmessung (gestrichelt) von Acetonitril unter CO₂-Atmosphäre mit Elektrolyt und TFE.

0.1 M gemessen. Außerdem wurde in den Experimenten eine Katalysator-Konzentration von 1 mM eingesetzt. Als schwacher Protonendonator wurde 1 M 2,2,2-Trifluoroethanol (TFE) verwendet.

Die katalytischen Ströme sind unter der CO₂-Atmosphäre sehr viel stärker ausgeprägt als unter der Argon-Atmosphäre. Dies beruht auf dem Vorhandensein des Substrates CO₂, wodurch der Katalysator den Zyklus wiederholt durchlaufen kann. Durch die Reduktion von CO₂ wird der Katalysator zurückgebildet.

In Abbildung 4.6 sind die Cyclovoltammogramme des Mangan-Katalysators unter Argon-Atmosphäre (rot) und unter CO₂-Atmosphäre (blau) dargestellt. Weiterhin ist der reine Elektrolyt in einer CO₂-Sättigungskonzentration vermessen worden. Das zugehörige CV ist in grau-gestrichelt dargestellt. Die CV's wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Robert Francke gemessen.

Es wurde eine Scanrate von 100 mV/s eingesetzt. Das Experiment wurde in Acetonitril unter Einsatz des Elektrolyten Tetrabutylammonium-(tetrafluoroborat) ([TBA][BF₄]) in einer Konzentration von

Weiterhin sind unter der CO₂- als auch unter der Argon-Atmosphäre jeweils zwei Reduktionspotentiale sichtbar. Unter Argon liegen diese bei circa -1.0 V und -1.45 V und unter CO₂ bei -1.0 V und -1.4 V. Dieses Wissen bildet die Grundlage für die weiteren spektroelektrochemischen Untersuchungen des Mangandiimin-Katalysators. Die CV's wurden gegen eine Silber-Silbernitrat-Referenzelektrode gemessen. Deswegen müssen die Reduktionspotentiale für die amperometrischen Messungen ebenfalls in der SEC-Zelle kontrolliert werden. Die zugehörigen CV's befinden sich im Anhang in Abbildung A.7.

4.4. IR-spektroelektrochemische Untersuchungen unter Argon

Der Katalysator wurde zunächst unter nicht aktiven, inerten Bedingungen, sprich Argon-Atmosphäre, IR-spektroskopisch untersucht. In Tabelle 4.4 sind die Parameter der SEC-Messungen aufgeführt.

Tabelle 4.3.: Parameter der SEC-IR Messungen

Parameter IR	
Schichtdicke	200 μm
Apertur	5 mm
Auflösung	1 cm^{-1}
Spiegelgeschwindigkeit	320 kHz
Scans Hintergrund	200
Scans Probe	8
Anzahl der Spektren CV	150
Anzahl der Spektren Amperometrie	700

Parameter CV	
Scanrate	0.1 V/s
E_{Step}	0.002 V
E_{Start}	+ 0.5 V
E_{Ende}	– 2.0 V

Mithilfe der zuvor aufgenommenen Cyclovoltammogramme (siehe Abbildung 4.6 und A.7) konnten die Reduktionspotentiale ermittelt werden, welche in den amperometrischen Experimenten angelegt werden sollen. In beiden Abbildungen ist gut sichtbar, dass sowohl bei den CO₂- als auch Argon-Experimenten zwei signifikante Reduktionspotentiale auftreten. Diese liegen bei ungefähr –1.0 V und –1.5 V gegen das Potential der Silber-*pseudo*-Referenzelektrode (siehe Abbildung A.7).

In den amperometrischen spektroelektrochemischen Experimenten konnten keine Unterschiede in den IR-Spektren bei den unterschiedlichen Potentialen festgestellt werden. Aufgrund dessen wird im folgenden nur ein Experiment bei –1.45 V diskutiert. Die zugehörigen IR-Spektren sind in Abbildung 4.7 gezeigt.

Die initiale Katalysator-Spezies **1** (2028, 1932 und 1923 cm^{–1}) nimmt über die Zeit der Messung ab und es entstehen zwei neue Spezies bei 1967, 1929, 1881 und 1855 cm^{–1}, sowie bei 1911 und 1806 cm^{–1}. Der erste Satz der IR-Banden kann dem Dimer **4₂** zugeordnet werden. Dieses war bereits in den *in situ* IR-Messungen beobachtet worden und konnte mittels Literaturdaten zugeordnet werden. [25, 58, 61, 62, 65, 66] Die Banden bei 1911 und 1806 cm^{–1} konnten mithilfe von Literaturdaten der Spezies **6** zugeordnet werden. Bei dieser Spezies handelt es sich um einen doppelt reduzierten Tricarbonylmangan-Komplex. Dieser ist einfach negativ geladen und ein 18-Elektronen-Komplex. [25, 38, 58, 61, 62, 65, 66]

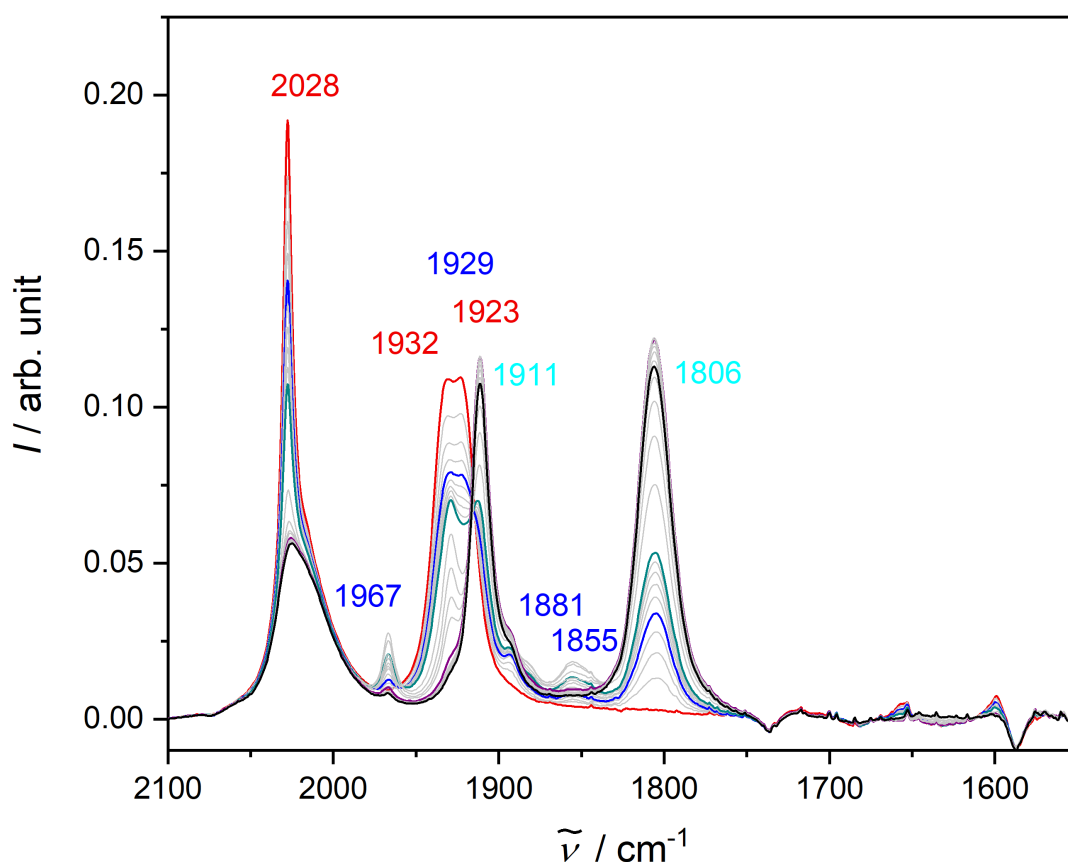


Abb. 4.7.: IR-Spektren der amperometrischen Messung des Mangandiimin-Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -1.45 V vs. Ag-Draht für 600 s (● Spezies **1**, ● Spezies **4₂** und ● Spezies **6**).

In einem nächsten Schritt war es mir möglich, die IR-Spektren mittels der PCD in die Intensitäts-Zeit-Verläufe (**a**) und die Reinspektren (**b**) der einzelnen Spektren zu entfalten, welche in Abbildung 4.8 gezeigt sind. [111] Der initiale Katalysator **1** wird am Anfang des Amperometrieexperimentes sehr schnell, allerdings nicht vollständig, abgebaut und erreicht nach circa 50 s ein Plateau. Das Dimer **4₂** wird schnell gebildet und erreicht ein Maximum, ab dem es sich zersetzt beziehungsweise weiter reagiert und nach circa 100 s erreicht es ebenfalls ein Plateau. Der Komplex **6** findet nach einer anfänglichen schnellen Bildungsphase einen Maximalwert und wird danach nur sehr langsam wieder abgebaut.

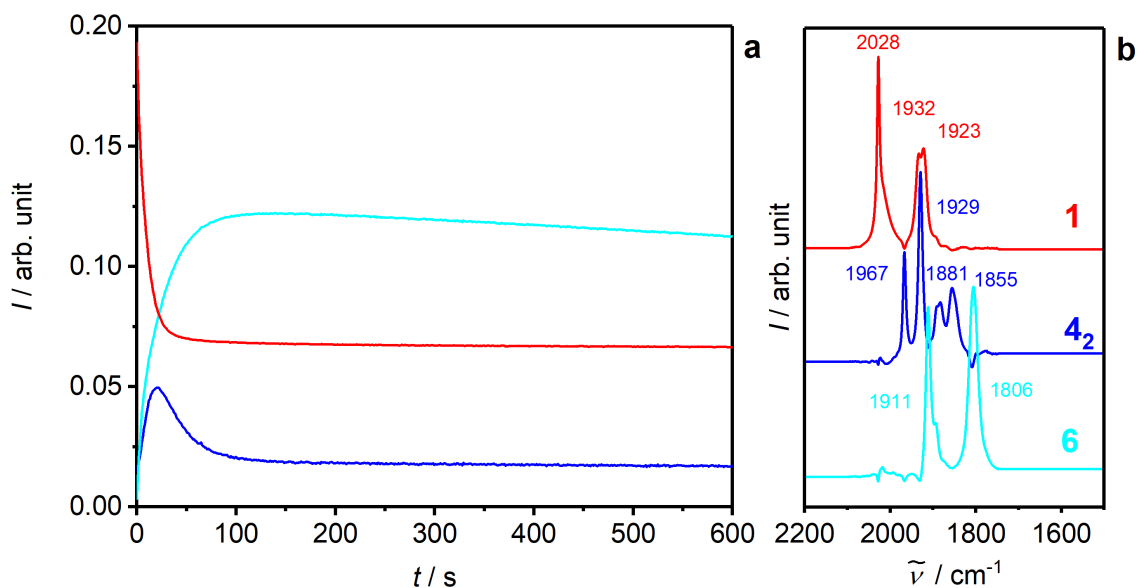


Abb. 4.8.: Intensitäts-Zeit-Verläufe (a) und entfaltete IR-Spektren (b) der amperometrischen Messung des Mangandiimin-Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -1.45 V vs. Ag-Draht für 600 s.

In Tabelle 4.4 sind die IR-Banden und zugewiesenen Komplexe, der in dem SEC-Experiment unter Argon-Atmosphäre beobachteten Spezies, aufgelistet.

Tabelle 4.4.: Zuordnung der IR-Banden des spektroelektrochemischen Experiments unter Argon-Atmosphäre

	Spezies	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹		
1	[Mn(pyrox)(CO) ₃ Br]	2028	1932	1923
4₂	[Mn(pyrox)(CO) ₃] ₂	1961	1930	1881 1857
6	[Mn(pyrox)(CO) ₃] ⁻	1911	1806	

4.5. IR-spektroelektrochemische Untersuchungen unter CO₂

Die Ergebnisse der katalytischen CO₂-Reduktion unter aktiven Reaktionsbedingungen, einer gesättigten CO₂-Atmosphäre, werden hier diskutiert. Für diese Messungen wurden die gleichen Parameter wie unter den inerten Bedingungen genutzt, diese sind in Kapitel 4.4 in Tabelle 4.4 aufgeführt. In Abbildung 4.9 sind die IR-Spektren des amperometrischen Experimentes unter einer CO₂-Atmosphäre dargestellt. Unter diesen aktiven Bedingungen werden, wie auch schon im Experiment unter inerten Bedingungen (siehe Abschnitt 4.4), die beiden Spezies **4₂** und **6** gebildet und können spektroskopisch nachgewiesen werden.

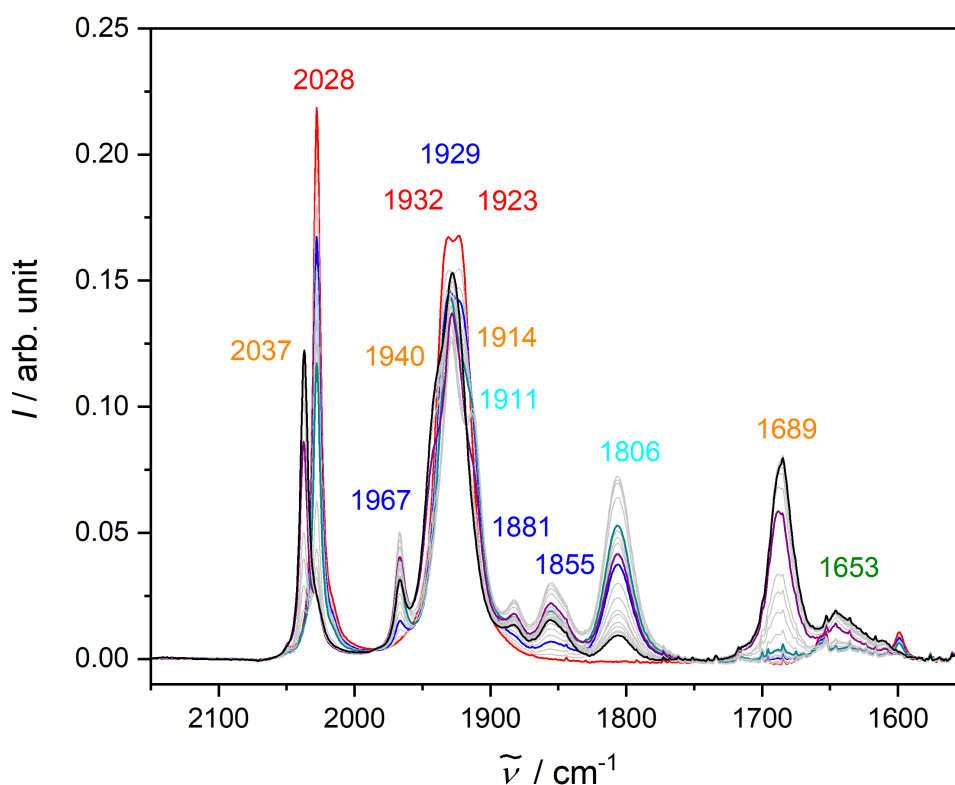


Abb. 4.9.: IR-Spektren der amperometrischen Messung des Mangandiimin-Katalysators unter CO₂-Atmosphäre bei -1.45 V vs. Ag-Draht für 600 s (● Spezies **1**, ● Spezies **4₂**, ● Spezies **6** und ● Spezies **7**).

Außerdem wird eine neue Spezies mit den IR-Schwingungsbeiträgen bei 2037, 1940, 1914 und 1689 cm^{-1} gebildet. Diese Banden konnten anhand von Literaturdaten einer Hydrogencarbonat-bindenden Mangan-Spezies **7** zugeordnet werden. [66] Eine Synthese dieses Komplexes war erfolgreich. Die Synthesevorschrift und das IR-Spektrum befinden sich im Anhang in Abbildung A.8. Der synthetisierte Komplex weist die Schwingungsbeiträge bei 2037, 1940, 1919 und 1690 cm^{-1} auf. Diese stimmen mit den Banden des SEC-Experimentes überein.

Die Spektrenzerlegung der IR-Spektren mittels der PCD in die Intensitäts-Zeit-Verläufe (**a**) und Reinspektren (**b**) war erfolgreich und diese sind in Abbildung 4.10 gezeigt.

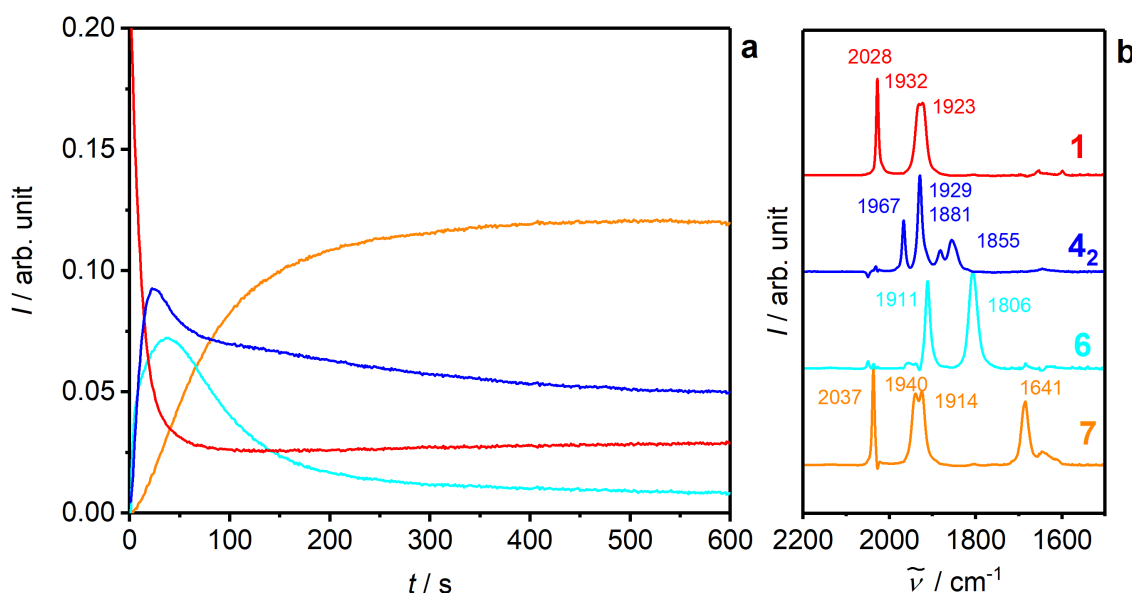


Abb. 4.10.: Intensitäts-Zeit-Verläufe (**a**) und entfaltete IR-Spektren (**b**) der amperometrischen Messung des Mangandiimin-Katalysators unter CO_2 -Atmosphäre bei -1.45 V vs. Ag-Draht für 600 s.

Die Reaktion mit dem Mangandiimin-Katalysator verhält sich unter den aktiven Bedingungen ähnlich wie unter den inerten. Der initiale Katalysator **1** wird in den ersten 50 s schnell, aber nicht vollständig, abgebaut. Das Dimer **4₂** und die aktive Spezies **6** werden am Beginn der Reaktion schnell gebildet, erreichen bei circa 50 s

ein Maximum und zersetzen sich anschließend, beziehungsweise reagieren weiter. Die Intensität der aktiven Spezies strebt gegen Null. Die in diesem Experiment aufgetretene Spezies **7** wird über die ersten 200 s des Reaktionszeitraumes gebildet und erreicht dann ein Plateau.

Weiterhin wurde im Rahmen dieser Untersuchungen auch ein Kontrollexperiment mit ¹³CO₂ durchgeführt. Die zugehörigen IR-Spektren sind in Abbildung 4.11 gezeigt.

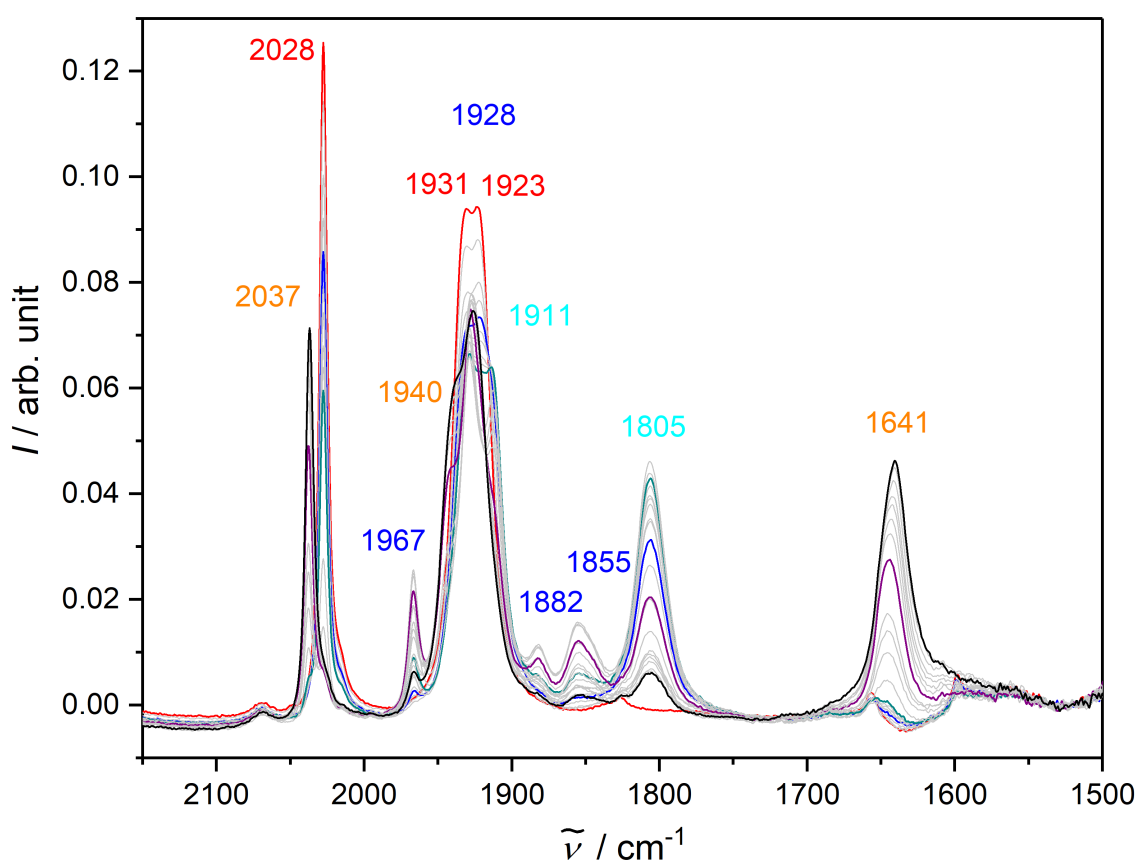


Abb. 4.11.: IR-Spektren der amperometrischen Messung des Mangandiimin-Katalysators unter ¹³CO₂-Atmosphäre bei -1.5 V vs. Ag-Draht für 600 s (● Spezies **1**, ● Spezies **4**₂, ● Spezies **6** and ● Spezies **7**).

Bei einem Vergleich mit den Experimenten unter ¹²CO₂ ist eine minimale Bandenverschiebung von 1 cm⁻¹ in der aktiven Spezies **6** zu niedrigeren Wellenzahlen zu be-

obachten. Ein weiterer großer Unterschied ist bei der Hydrogencarbonat-gebundenen Spezies **7** detektierbar. Eine der Carbonylbanden ist um fast 50 cm⁻¹ verschoben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Komplex **6** vermutlich das CO₂ koordiniert und weiter zu Komplex **7** reagiert. Durch die Isotopenmarkierung kommt es zu einer veränderten reduzierten Masse, was aufgrund von $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ zu einer Verschiebung der Wellenzahlen führt. Der Quotient der reduzierten Massen der CO-Schwingung beträgt 0.956. Wenn dieser Faktor angewendet wird, um die Verschiebung der Wellenzahl zu berechnen, kommt es zu einer Rotverschiebung der Schwingungsbande. Diese beträgt circa 40 cm⁻¹, wodurch das experimentelle Ergebnis bestätigt wird.

In Tabelle 4.5 sind die in diesen Experimenten beobachteten Spezies und die zugehörigen Wellenzahlen aufgeführt.

Tabelle 4.5.: Zuordnung der IR-Banden des spektroelektrochemischen Experiments unter ¹²CO₂-^[a] beziehungsweise unter ¹³CO₂-Atmosphäre ^[b]

	Spezies	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			
1	[Mn(pyrox)(CO) ₃ Br]	2028	1932	1923	
4₂	[Mn(pyrox)(CO) ₃] ₂	1961	1930	1881	1857
6	[Mn(pyrox)(CO) ₃] ⁻	1911	1806		
7 ^[a]	[Mn(pyrox)(CO) ₃ (HCO ₃)]	2037	1940	1914	1689
7 ^[b]	[Mn(pyrox)(CO) ₃ (HCO ₃)]	2037	1940	1914	1641

Mit den erfolgreichen Zuordnungen und den vorhandenen Intensitäts-Zeit-Verläufen war uns es möglich, für die elektrokatalytische CO₂-Reduktion einen Katalysezyklus zu postulieren. Dieser ist in Abbildung 4.12 dargestellt.

Der Beginn der katalytischen Reduktion ist vergleichbar mit dem Katalysezyklus der photokatalytischen Reduktion. Wir gehen davon aus, dass der Komplex bis zu der Spezies **8** die gleichen Reaktionsschritte durchläuft. Der einzige Unterschied ist, dass in der Elektrokatalyse die aktive Spezies **6** detektierbar ist.

4. CO₂-Reduktion mittels eines Mangandiimin-Katalysators

In einen nächsten Schritt kommt es zur CO-Eliminierung und durch eine weitere CO₂-Insertion kann die Hydrogencarbonat-bindende Spezies **7** gebildet werden. Diese konnte in den IR-Spektren der elektrokatalytischen CO₂-Reduktion detektiert werden. Spezies **7** wird anschließend reduziert und Hydrogencarbonat wird freigesetzt. In diesem Reaktionsschritt wird die radikalische Spezies **4**[•] gebildet, welche den Katalysezyklus erneut durchlaufen kann.

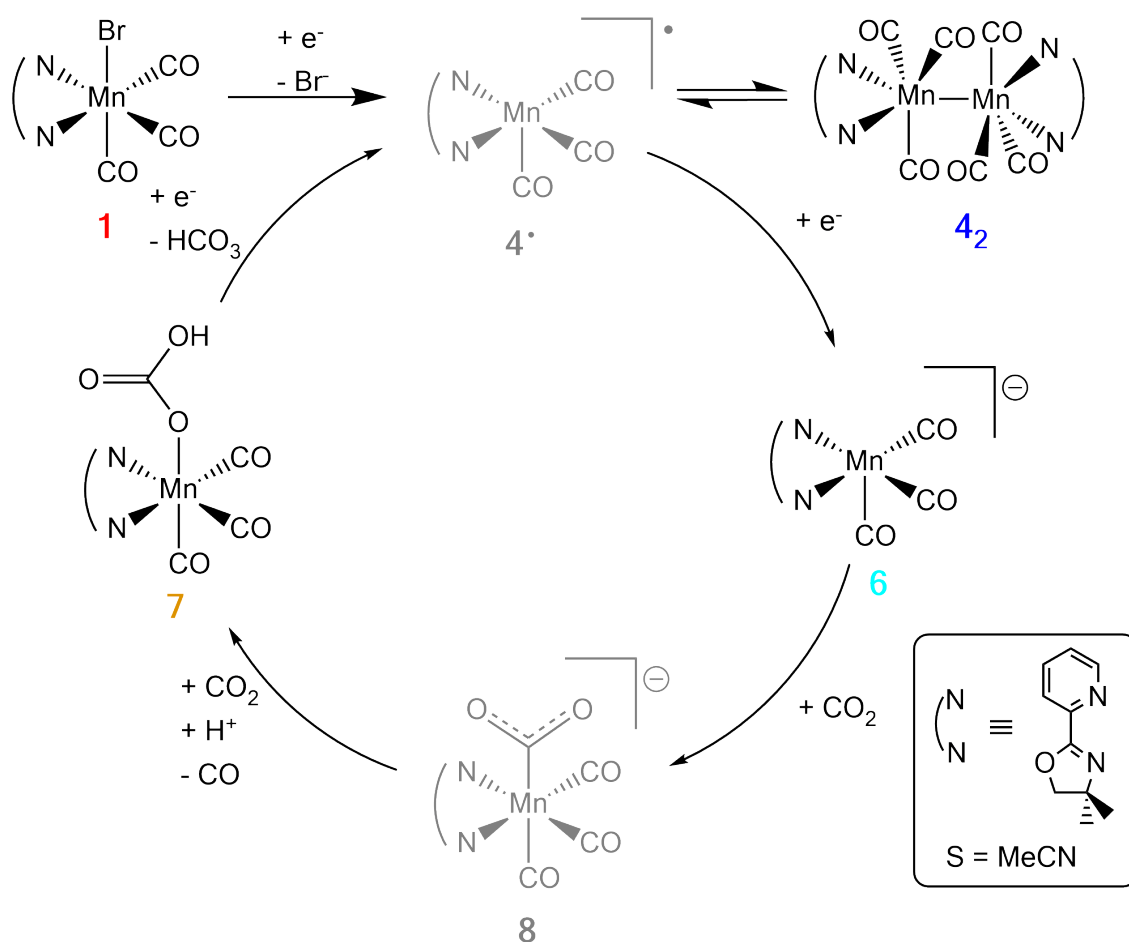


Abb. 4.12.: Postulierter Katalysemechanismus der elektrokatalytischen CO₂-Reduktion mithilfe des Mangandiimin-Katalysators (in schwarz dargestellt und farbig nummeriert die mittels IR-Spektroskopie beobachteten Spezies).

4.6. DTF-Rechnungen zur Stützung der experimentellen Daten

Anhand der experimentellen Daten, der Identifizierung der verschiedenen Spezies sowie der Postulierung eines Katalysemechanismus wurden Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen (DFT) zu Intermediaten und Übergangszuständen durchgeführt, um die Experimente zu stützen. Diese sollen in dem folgenden Abschnitt diskutiert werden. Diese Arbeiten wurden bei einem ERASMUS+ Auslandsaufenthalt (09/2019–11/2019) an der Universität Stockholm in der Arbeitsgruppe von Prof. Fahmi Himo unter der Betreuung von Dr. Oriana Brea Noriega angefertigt. Die Gruppe um Fahmi Himo hat sich in den quantenchemischen Berechnungen für homogene katalytische Prozesse spezialisiert.

Die Berechnungen wurden mithilfe von GAUSSIAN09 (Wallingford, USA) durchgeführt. Zu Beginn wurden die Geometrieoptimierung sowie die IR-Berechnungen mittels der Hybridfunktional-Methode mit den implementierten Grimme-Dispersions-Korrekturen B3LYP–D3(BJ) unter Verwendung der Double Zeta (DZ) Basissätze LANL2DZ (LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY-Basissatz) für Mangan und 6–31G(d,p) (POPLE-Basissatz) für die restlichen Atome durchgeführt. [112–117, 119] Weiterhin wurden mit diesen Spezifikationen die Lösungsmiteleinflüsse des Acetonitrils unter Verwendung der Solvent Model Density (SMD) Methode umgesetzt. Für die Berechnungen der Single Point Energien wurden die Triple Zeta (TZ) Basissätze LANL2TZ (LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY-Basissatz) für Mangan und 6–311+G(2d,2p) (POPLE-Basissatz) für die restlichen Atome genutzt. [117, 118, 120, 121] Die Rigid Rotor-Harmonic Oscillator (RRHO) Approximation sowie die Standard State Correction wurden in den Berechnungen nicht außer Acht gelassen. Vor allem letztere ist aufgrund der Reaktion des Katalysators mit dem Lösungsmittel bedeutend. [123]

Die Standard State Correction Formel für die Komplexe hinsichtlich der Gas- und Flüssigphase sind in Gleichung 4.1 gezeigt. Alle Komplexe müssen um einen Wert von 1.9 kcal/mol korrigiert werden. Acetonitril ist das Lösungsmittel und muss um einen Wert von 3.64 kcal/mol korrigiert werden. Die Berechnung dazu ist in Gleichung 4.2 gezeigt. Dafür musste die Konzentration von Acetonitril berechnet werden, dies erfolgte über die Dichte sowie die molare Masse.

$$R \cdot T \cdot \frac{x_{\text{solv}}}{x_{\text{gas}}} = R \cdot T \cdot \ln \left(1 \frac{\text{mol}}{1} \cdot 24.5 \frac{1}{\text{mol}} \right) = 1.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (4.1)$$

$$R \cdot T \cdot \frac{x_{\text{solv}}}{x_{\text{gas}}} = R \cdot T \cdot \ln \left(19.0 \frac{\text{mol}}{1} \cdot 24.5 \frac{1}{\text{mol}} \right) = 3.64 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (4.2)$$

In Abbildung 4.13 ist der Komplex **1** sowie die optimierte Struktur gezeigt. Weiterhin befindet sich dort eine Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen der Singulett-, Triplett- und Quintett-Konfiguration.

Der Komplex wurde für die möglichen Strukturisomere berechnet. Hier ergab sich, dass der Komplex mit dem Bromid-Liganden in facialer Anordnung (zwei existierende Enantiomere mit der gleichen Energie) mit ungefähr 10 kcal/mol gegenüber der meridialen Anordnung (sowohl mit Br⁻ trans zu Pyridin als auch Oxazolin) favorisiert wird. Es ist zu beachten, dass hier zwischen den verschiedenen Energien nur ein Unterschied von 0.2 kcal/mol besteht, wenn das Mangan-Zentrum mit einem DZ oder einem TZ Basissatz berechnet wird. Die Berechnungen mit den DZ Basissätzen sind deutlich schneller und wurden deshalb genutzt.

Die optimierten Strukturen, sowie die Energien befinden sich im Anhang in den Abbildungen A.9 und A.10 und den Tabellen A.8, A.9, A.10, A.11, A.12, A.13, A.14, A.15, A.17, A.18, A.19, A.20, A.21 und A.22.

Abschließend wurde getestet, ob es sich bei der Singulett-Konfiguration um die stabilste Konfiguration handelt. Aufgrund der 30–35 kcal/mol mehr für die Triplett-, beziehungsweise Quintett-Konfiguration ist es eindeutig erkennbar, dass die Singulett-Konfiguration energetisch am stabilsten ist.

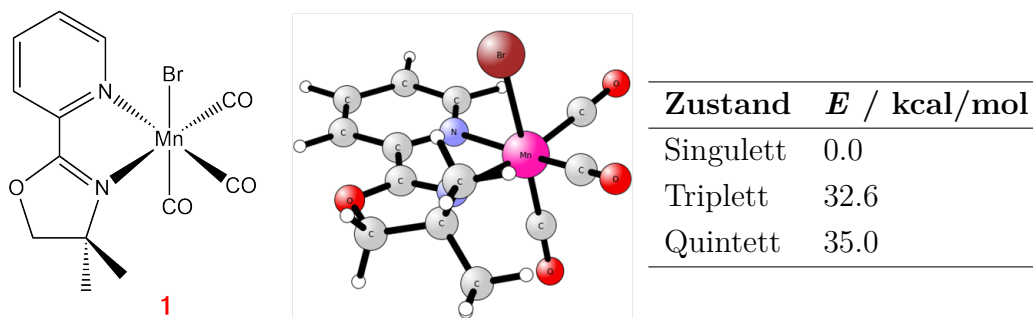


Abb. 4.13.: Strukturformel und optimierte Struktur des Mangandiimin-Komplexes **1** sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.

In Abbildung 4.14 sind die Struktur des radikalischen Komplexes **4[•]**, die Output-Struktur der Geometrieoptimierung und die Energien der unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen gezeigt. Es wurden alle Strukturen mit der Ligandenfehlstelle auf allen möglichen Positionen berechnet. Diese ist allerdings am stabilsten, wenn die Ligandenfehlstelle so angeordnet ist, dass die CO-Liganden facial zueinander stehen. Wenn sich diese in einer meridialen Position befanden, wurde innerhalb der Berechnungen und Optimierungen immer wieder das Ergebnis der facialen Anordnung geformt.

Aufgrund des radikalischen Charakters dieser Spezies handelt es sich um eine Dublett-Konfiguration. Neben dieser wurden die Energien der anderer Multiplizitäten, wie Quartett und Sextett, überprüft. Diese Berechnungen ergaben, dass es sich bei dem Dublett um die energetisch stabilste Konfiguration handelt.

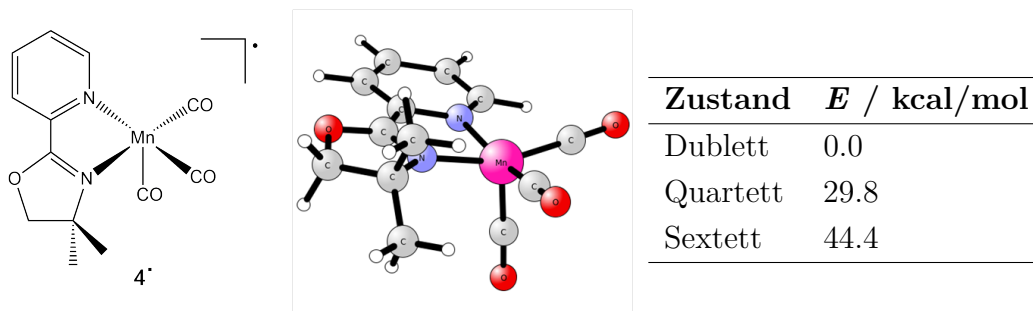


Abb. 4.14.: Strukturformel und optimierte Struktur der radikalischen Spezies **4**[•] sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.

Die Strukturformel, die geometrieoptimierte Struktur des Dimers **4**₂ sowie die Energiedifferenzen der unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen wird in Abbildung 4.15 gezeigt. Hier ist die Struktur mit den gegeneinander verdrehten Liganden sowie die Singulett-Konfiguration am stabilsten. Es ist zu beachten, dass die Energiedifferenz von 11 kcal/mol zu der Triplett-Konfiguration nicht groß ist und ein elektronischer Übergang möglich wäre.

Eine weitere Variable, die bei dem Dimer beachtet werden muss, ist der Mangan–Mangan-Bindungsabstand. Bei dem Singulett ist dieser 3.03 Å, bei dem Triplett 2.85 Å und bei dem Quintett 3.14 Å. Diese Information spricht dafür, dass die Triplett-Konfiguration nicht unwahrscheinlich ist. Damit eine Mn–Mn-Bindung zustande kommt, sind Abstände größer als 3 Å unüblich.

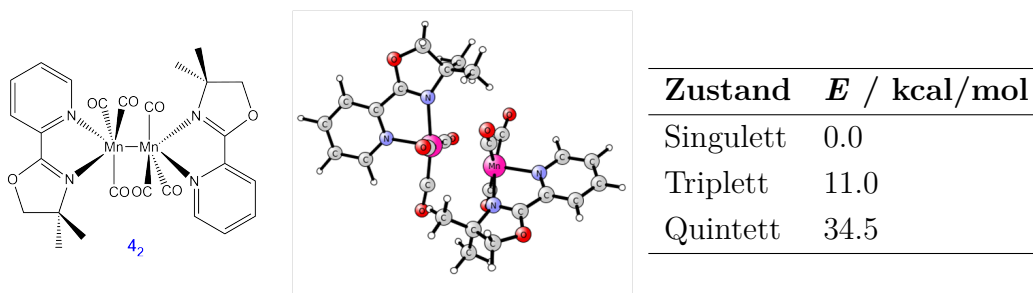


Abb. 4.15.: Strukturformel und optimierte Struktur des Dimers **4₂** sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.

In Abbildung 4.16 werden die Strukturformel, die geometrieoptimierte Struktur und die Energiedifferenzen der verschiedenen elektronischen Konfigurationen der Solvens-bindenden Spezies **5** gezeigt. Der Unterschied zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand liegt bei circa 30 kcal/mol und die Quintett-Konfiguration konnte im Fall dieser Spezies in den Berechnungen nicht stabilisiert werden. Da zu dem Triplett bereits ein beträchtlicher Energieunterschied besteht, gilt Grund zur Annahme, dass dieser zum Quintett größer wird und dieses vernachlässigt werden kann.

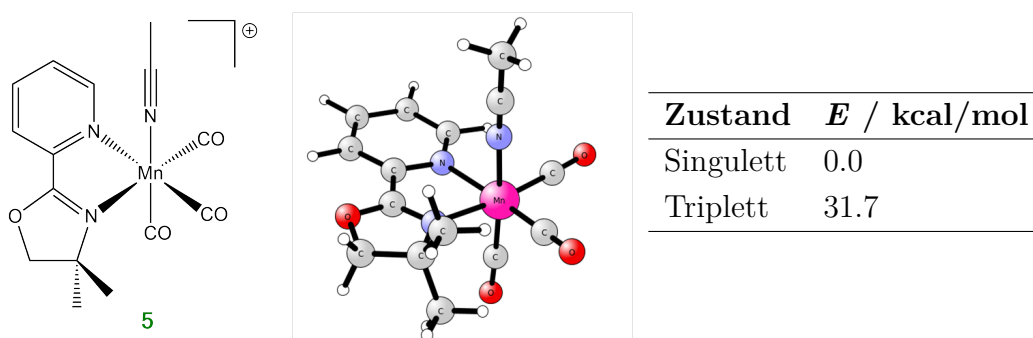


Abb. 4.16.: Strukturformel und optimierte Struktur der Spezies **5** sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.

4. CO₂-Reduktion mittels eines Mangandiimin-Katalysators

Die Strukturen, sowie die Energiedifferenzen der aktiven Spezies **6** befinden sich in Abbildung 4.17. Wie bereits beim Dimer besteht nur eine geringe Energiedifferenz von 12.3 kcal/mol zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand. Weiterhin sind, wie bei der radikalischen Spezies, die Ligandenfehlstelle im Komplex so angeordnet, dass die CO-Liganden facial zueinander stehen. Die meridialen Anordnungen erwiesen sich als nicht stabil.

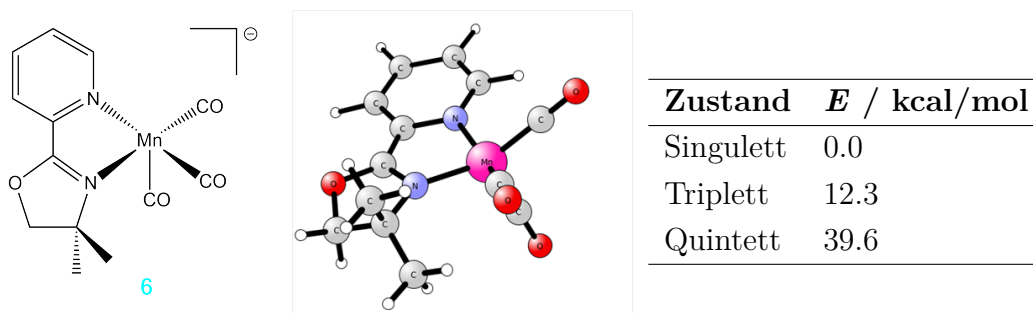


Abb. 4.17.: Strukturformel und optimierte Struktur der Spezies **6** sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.

In Abbildung 4.18 sind die Strukturen und die Energiedifferenzen der Hydrogencarbonat-bindenden Spezies **7** dargestellt. Bei dieser Spezies ist das Singulett energetisch am stabilsten, auch hier wird die faciale Anordnung der CO-Liganden bevorzugt.

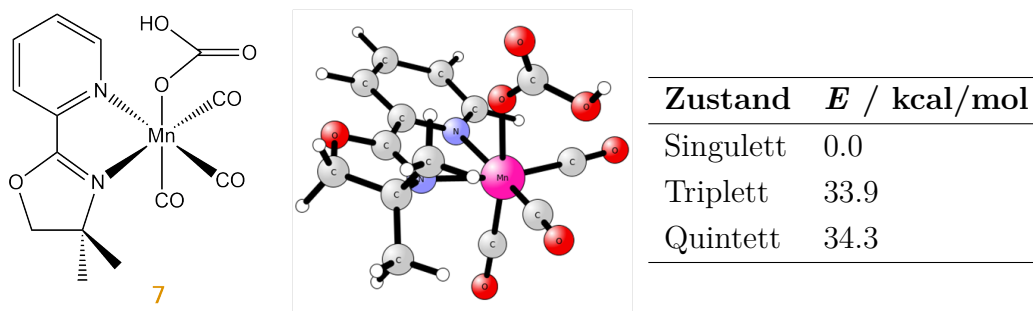


Abb. 4.18.: Strukturformel und optimierte Struktur der Spezies **7** sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.

Die Strukturen der Spezies **8** werden in Abbildung 4.19 gezeigt. Hier ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass der Abstand zwischen dem Mangan-Zentrum und dem Kohlenstoff des koordinierten CO_2 relativ groß ist. Bei dem Singulett handelt es sich um 3.33 Å, bei dem Triplett um 3.42 Å und dem Quintett um 3.53 Å. Dadurch ist anzunehmen, dass es sich nur um eine schwache Koordination des CO_2 -Moleküls handelt.

Auch muss der Bindungswinkel des CO_2 -Liganden berücksichtigt werden. Bei dem Singulett ist dieser O–C–O-Bindungswinkel 171.30°, dem Triplett 175.08° und dem Quintett 175.63° groß. Verglichen mit dem CO_2^- -Anion, bei welchem ein Bindungswinkel von 133.61° vorliegt, sind diese sehr viel stumpfer.

Die Energiedifferenzen zwischen den unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen müssen ebenfalls betrachtet werden. Zwischen dem Singulett und dem Triplett ist ein Unterschied von 13.2 kcal/mol zu beobachten, während zu dem Quintett eine Differenz von 41.6 kcal/mol besteht.

Alle Ergebnisse weisen darauf hin, dass diese Spezies kurzlebig und instabil ist, sodass sie direkt weiter reagiert. Dies kann je nach Art der Reduktion zu dem

Solvens-gebundenen Komplex **5** in der photokatalytischen Reduktion oder dem Hydrogencarbonat-koordinierenden Komplex **7** in der elektrokatalytischen Reduktion der Fall sein. Das erklärt, warum Spezies **8** nicht in den Experimenten IR-spektroskopisch detektiert werden konnte.

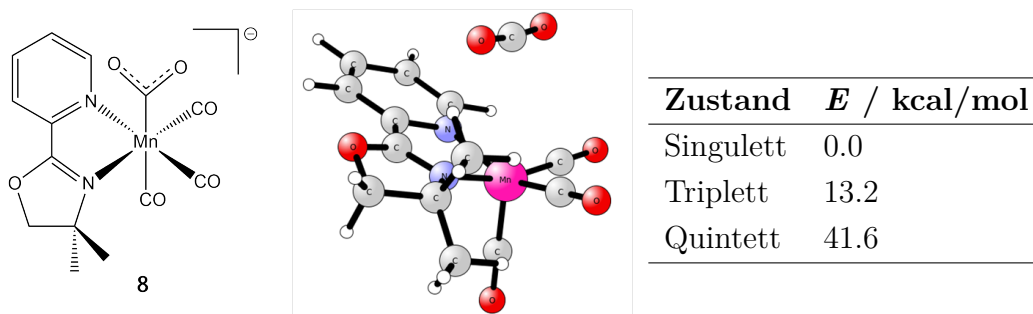


Abb. 4.19.: Strukturformel und optimierte Struktur der Spezies **8** sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.

In Tabelle 4.6 sind die experimentell beobachteten und die theoretisch berechneten IR-Schwingungsbeiträge dargestellt. Es kommt bei allen Spezies zu geringen Abweichungen zwischen den experimentellen und den berechneten Banden, die allerdings vernachlässigbar gering sind.

Tabelle 4.6.: Vergleich der experimentellen und berechneten IR-Schwingungsbeiträge der unterschiedlichen Mangan-Katalysator-Komplexe (die Spektren wurden mit einem Skalierungsfaktor von $f = 0.952$ korrigiert)

Spezies		$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$				
1	[Mn(pyrox)(CO) ₃ Br]	exp.	2028	1932	1923	
		calc.	2013	1961	1947	
4₂	[Mn(pyrox)(CO) ₃] ₂	exp.	1961	1930	1881	1857
		calc.	1921	1918	1887	1854
5	[Mn(pyrox)(CO) ₃ (MeCN)] ⁺	exp.	2049	1959	1949	
		calc.	2048	1999	1989	
6	[Mn(pyrox)(CO) ₃] [−]	exp.	1911	1806		
		calc.	1914	1857	1841	1534
7	[Mn(pyrox)(CO) ₃ (HCO ₃)]	exp.	2037	1940	1914	1689
		calc.	2021	1965	1950	1720

Im weiteren Verlauf der DFT-Rechnungen ist es mir gelungen einen Übergangszustand **TS1** für die Bildung des Solvens-gebundenen Komplex **5** aus dem initialen Katalysator-Komplex **1** zu berechnen. Dieser ist in Abbildung 4.20 gezeigt. In diesem sehr kurzlebigen Übergangszustand sind sowohl das Bromid als auch das Acetonitril ans Mangan-Zentrum koordiniert. Die Mn–Br-Bindungslänge beträgt 3.90 Å und der Mn–N-Abstand 3.17 Å. Für den Nachweis, dass es sich um einen Übergangszustand handelt, müssen die IR-Schwingungsbeiträge des Komplexes betrachtet werden. Weist der Komplex einen einzigen imaginären Schwingungsbeitrag auf, ist dies der Fall. Bei dem gefundenen Übergangszustand **TS1** liegt die imaginäre Frequenz bei $-58i \text{ cm}^{-1}$.

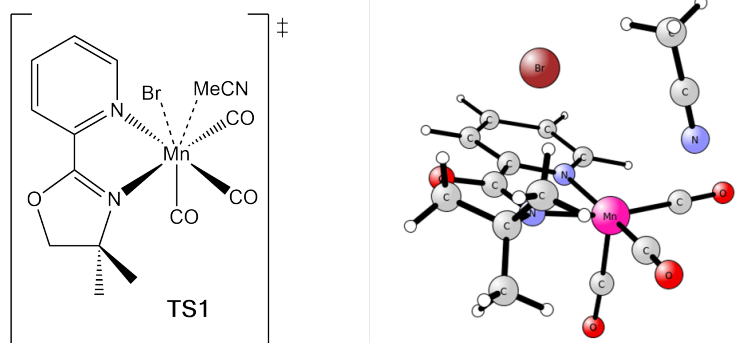


Abb. 4.20.: Strukturformel und optimierte Struktur des Übergangszustandes **TS1** mit der imaginären Frequenz $-58i \text{ cm}^{-1}$.

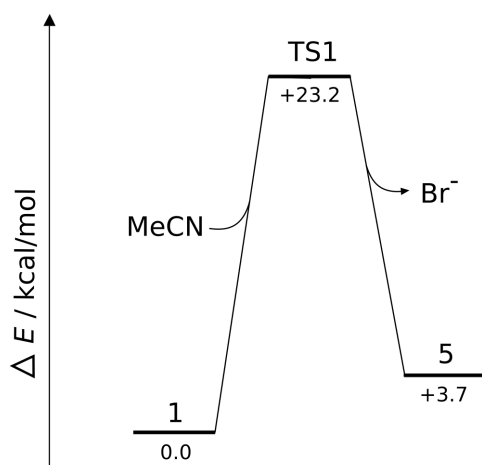


Abb. 4.21.: Energieprofil der Reaktion der Spezies **1** zu Spezies **5**.

Für die Reaktion des initialen Katalysators **1** zum Übergangszustand **TS1** weiter zu Komplex **5** war ich in der Lage ein Reaktionsenergieprofil zu erstellen. Dieses ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Der Übergangszustand hat einen Energieunterschied von 23.2 kcal/mol zu der Spezies **1**. Das bedeutet, dass die Bildung der Spezies **5** innerhalb von Minuten bei Raumtemperatur stattfindet. Die Energiedifferenz zwischen Spezies **1** und **5** ist mit 3.7 kcal/mol sehr gering. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 4.22 gezeigt. [133]

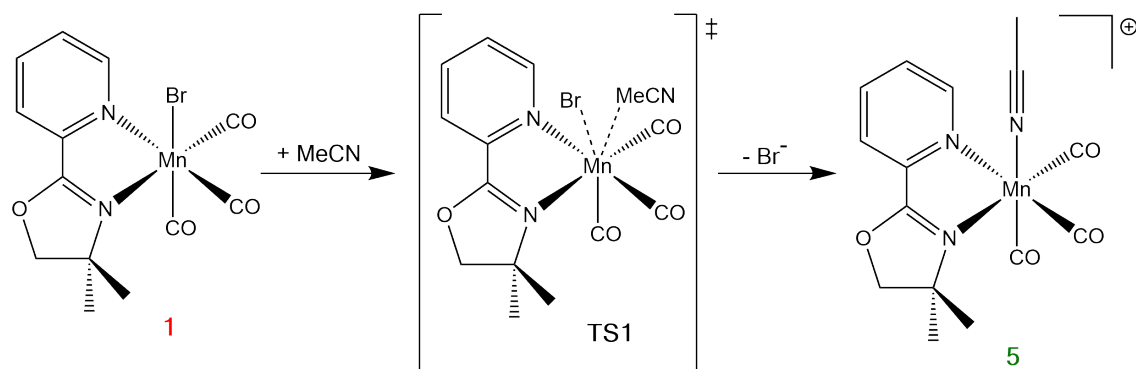


Abb. 4.22.: Reaktionsschema der Reaktion von Komplex **1** über den Übergangszustand **TS1** zu Spezies **5**.

Solche Reaktionsenergieprofile konnten ebenfalls für die Dimerisierung sowie die Reaktion von der Spezies **6** mit CO_2 zur Spezies **8** aufgestellt werden. Diese, sowie die Reaktionsschemata, sind in den Abbildungen 4.23 und 4.24 dargestellt. Bei der Dimerisierung besteht eine Energiedifferenz von 14.4 kcal/mol und bei der Reaktion von Spezies **6** zu **8** ein Unterschied von 8.9 kcal/mol.

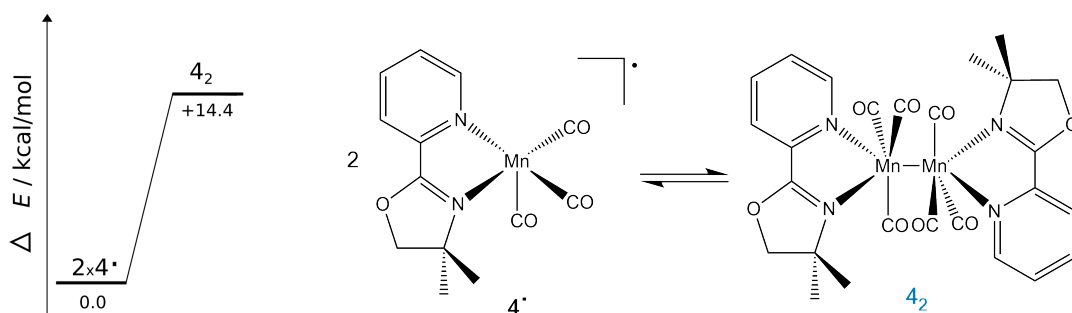


Abb. 4.23.: Energieprofil und Reaktionsschema der Dimerisierung von 4^\bullet zu 4_2 .

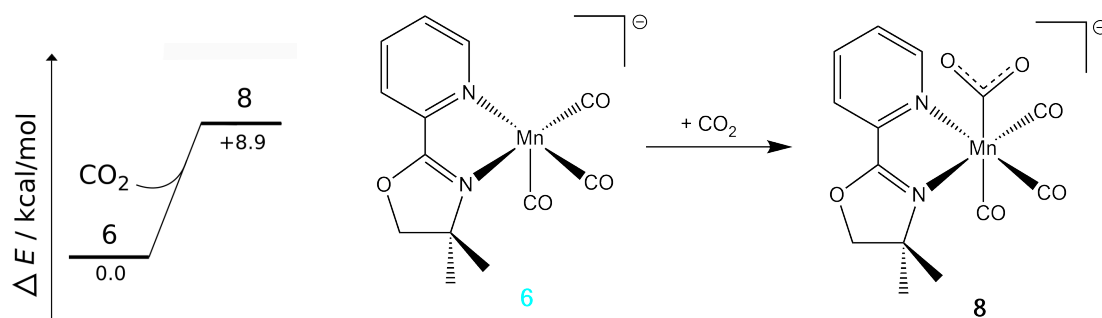


Abb. 4.24.: Energieprofil und Reaktionsschema der Reaktion der Spezies 6 mit CO₂ zu Spezies 8.

Für die restlichen Teilreaktionsschritte war das Aufstellen dieser Energieprofile bisher nicht möglich, da an diesen Prozessen Protonen und Elektronen beteiligt sind und sich dadurch die Berechnung und Lösung dieser Problematik als nicht trivial herausstellt.

4.7. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt werden alle vorgestellten Ergebnisse bezüglich des Mangandiimin-Katalysators abschließend zusammengefasst und diskutiert. Ein Großteil der Ergebnisse, abgesehen von den in Stockholm angefertigten DFT-Rechnungen, wurden in *ACS Catalysis* veröffentlicht. [109, 110]

Der Arbeitsgruppe von Prof. Matthias Beller am LIKAT war es möglich, einen CO₂-Reduktionskatalysator zu synthetisieren, diesen hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität zu untersuchen und die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Durch die von mir angefertigten *in situ* IR-Messungen waren wir in der Lage die Reduktion hinsichtlich der Mechanistik zu untersuchen. Mithilfe von Literaturdaten, sowie von mir durchgeführten DFT-Rechnungen, konnten wir die auftretenden IR-Schwingungsbeiträge definierten Katalysator-Komplexen zuordnen und einen Kata-

lysemechanismus postulieren. Aufgrund der DFT-Rechnungen gelang es mir einen Übergangszustand für die Solvolyse des Komplexes zu finden und nachzuweisen, dass diese innerhalb von Minuten ohne Außeneinwirkung stattfinden kann. Der Zyklus ist in Abbildung 4.25 dargestellt.

Der Gruppe von Dr. Robert Francke an der Universität Rostock war es möglich den Katalysator hinsichtlich der elektrokatalytischen Aktivität zu untersuchen. Die von mir angefertigten SEC-IR-Messungen ermöglichten es uns, tiefere Einblicke in den Katalyse-Mechanismus zu gewinnen. Mithilfe von Literaturdaten sowie den DFT-Rechnungen konnten wir die beobachteten IR-Schwingungen den unterschiedlichen Katalysator-Spezies zuzuordnen. Dabei haben wir einige Parallelen zwischen der Photokatalyse und der Elektrokatalyse gefunden. Allerdings gibt es ab der Spezies **8** für jede Reduktion einen unterschiedlichen Mechanismus über die Zwischenstufen **5** im Rahmen der Photokatalyse und **7** bei der Elektrokatalyse. [133] Beide Mechanismen sind in der Abbildung 4.25 vereint dargestellt.

Weiterhin konnte ich durch die ergänzenden DFT-Rechnungen neue Informationen hinsichtlich der Energien, sowie möglicher Übergangszustände finden. Hier muss abschließend noch erwähnt werden, dass aufgrund der Komplexität der Berechnungen die Protonen und Elektronen mit beinhalten bisher kein vollständiges Reaktionsenergieprofil erstellt werden konnte.

4. CO₂-Reduktion mittels eines Mangandiimin-Katalysators

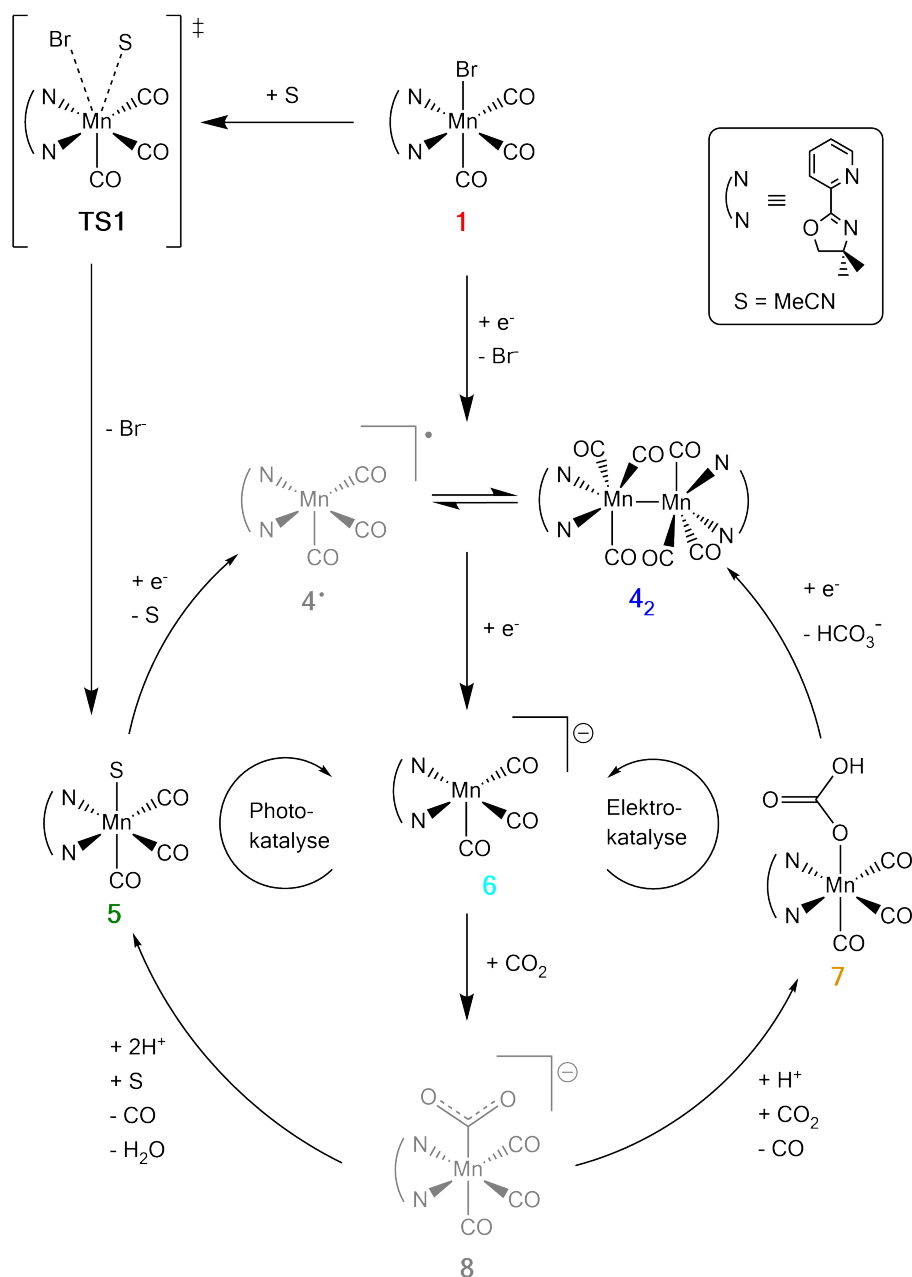


Abb. 4.25.: Postulierter Katalysezyklus für die photo- sowie elektrokatalytische CO₂-Reduktion mittels eines Mangandiimin-Katalysators (in schwarz dargestellt und farbig nummeriert die mittels IR-Spektroskopie beobachteten Spezies und mittels DTF berechneter Übergangszustand).

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte ich zeigen, dass die gewählten Eisen- und Mangan-Katalysatoren CO_2 reduzieren können. Den Knölker-ähnlichen Katalysator haben wir hinsichtlich der elektrokatalytischen Aktivität und den Mangandiimin-Katalysator bezüglich des Vergleichs der Photo- und Elektrokatalyse näher untersucht. Die beiden Katalysatoren haben wir aufgrund der einfachen Synthesen und ihrer Aktivitäten in der CO_2 -Reduktion als Beispiele für die mechanistischen Untersuchungen ausgewählt. Da die photokatalytische Aktivität bereits von Prof. Matthias Bellers Arbeitsgruppe erforscht wurde, haben wir den Knölker-ähnlichen Eisen-Katalysator primär hinsichtlich der elektrokatalytischen Aktivität untersucht. [64]

Die von mir angefertigten spektroelektrochemischen Untersuchungen dienten zur Identifikation der intermediären Spezies und zur Aufklärung des Katalysemechanismus. In Verbindung mit weiteren Methoden wie der Dichte-Funktional-Theorie, der Massenspektrometrie, der Röntgenstrukturanalyse und chemischen Reduktionsexperimenten ist es uns gelungen, einen Mechanismus zu postulieren und zu publizieren. Durch die unterstützenden DFT-Rechnungen konnten wir zudem ein Reaktionsenergieprofil berechnen und erstellen. [44]

Den initialen Katalysator konnten wir chemisch reduzieren und aus der Reaktionslösung Kristalle erhalten. Mittels einer Röntgenstrukturanalyse und der IR-Spektroskopie konnten wir die Kristalle der, über zwei CO-Liganden verbrückten, Dimer-

Struktur $[\text{Fe}(\text{cpd})(\text{CO})_2]_2^{2-}$ (**3**²⁻) zuordnen. Die Spezies $[\text{Fe}(\text{cpd-OH})(\text{CO})_2]$ (**5**) konnten wir ausschließlich über DFT-Rechnungen bestimmen. Die inaktive, hydridische Spezies $[\text{Fe}(\text{cpd})(\text{CO})_2\text{H}]$ (**6**⁻) haben wir, wie bereits das Dimer, über die chemischen Reduktionsexperimente und anschließende massenspektrometrische Untersuchungen und DFT-Rechnungen identifizieren. Für die in den CO₂-Experimenten beobachtete Spezies mit dem IR-Schwingungsbeitrag bei 1900 cm⁻¹ waren wir lediglich in der Lage einige Vermutungen anzustellen und konnten keine endgültige Zuordnung treffen. Bei der unter Argon beobachteten Spezies mit den Schwingungsbanden bei 2113 und 1932 cm⁻¹ besteht aufgrund von Vergleichen mit Literaturdaten die Annahme, dass es sich um einen Komplex handelt, bei welchem ein Ligandenaustausch mit dem Lösungsmittel Acetonitril stattgefunden hat. [131, 132]

Des Weiteren konnten wir in den spektroelektrochemischen Experimenten auch Kohlenstoffmonoxid als Produkt der CO₂-Reduktion nachgewiesen. Hydrogencarbonat wurde ebenfalls beobachtet. Diese chemische Verbindung kann durch die Freisetzung im Katalysezyklus oder durch die Gleichgewichtsreaktion von Wasser und Kohlenstoffdioxid entstehen. Wasser wird im Katalysezyklus freigesetzt. Die nachgewiesene Menge an CO ist aufgrund der schlechten Löslichkeit in Acetonitril sehr gering. [24, 57, 126, 127]

Weiterhin war es mir möglich an die amperometrischen Experimente, sowohl unter Argon- als auch CO₂-Atmosphäre, kinetische Modelle anzupassen und dadurch die Katalysemechanismen zu bestätigen.

Die Aktivität hinsichtlich der CO₂-Reduktion des untersuchten Mangandiimin-Katalysators konnten wir in dieser Arbeit verifizieren und mithilfe von mechanistischen IR-Untersuchungen den Katalysemechanismus erforschen. Dies was sowohl für die Photo- als auch die Elektrokatalyse der Fall. Wir waren in der Lage die, in den IR-Spektren detektierten, Schwingungsbeiträge spezifischen Katalysator-Komplexen

zuzuordnen. Aufgrund von ähnlichen untersuchten Komplexen in der Literatur und die unterstützenden DFT-Rechnungen war die Zuordnung möglich. [25, 38, 58, 61, 62, 65, 66] Wir konnten sowohl für die photokatalytischen als auch elektrokatalytischen Experimente Katalysezyklen postulieren. Die Ergebnisse wurden in *ACS Catalysis* veröffentlicht. [109, 110]

Mithilfe der DFT-Rechnungen war ich in der Lage die experimentellen Daten zu unterstützen und zu erweitern. Es war mir möglich für die Solvolyse des Komplexes $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (**1**) zu Komplex $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3\text{MeCN}]^+$ (**5**) einen Übergangszustand $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3\text{BrMeCN}]^\ddagger$ (**TS1**) zu finden. Durch Erstellen eines Reaktionsenergieprofils kann gesagt werden, dass die Solvolyse ohne weitere Aktivierungsenergie eigenständig innerhalb von Minuten ablaufen kann. [133] Bis dato ist es nicht möglich ein vollständiges Reaktionsenergieprofil für beide Reaktionen zu erstellen. Dies ist mit der Komplexität der Berechnungen für die Reaktionsschritte, die Protonen oder Elektronen beinhalten, zu begründen.

Die Reaktionsmechanismen der Photokatalyse und der Elektrokatalyse weisen bis zu einem gewissen Punkt Gemeinsamkeiten auf. Sie reagieren bis zur Spezies $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3\text{CO}_2]^-$ (**8**) über den gleichen Reaktionsweg, mit dem Unterschied, dass in der Photokatalyse aufgrund des experimentellen Setups die aktive Spezies $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3]^-$ (**6**) nicht nachgewiesen werden konnte. Ab Spezies **8** läuft der Mechanismus der Photokatalyse über den Solvens-bindenden Komplex **5** und bei der Elektrokatalyse über den Hydrogencarbonat-bindenden Komplex $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3\text{HCO}_3]$ (**7**). Bei beiden Mechanismen wird anschließend wieder die radikalische Spezies $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3]^\bullet$ (**4 \bullet**), beziehungsweise das Dimer $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3]_2$ (**4 $_2$**), gebildet und der Katalysezyklus kann wieder erneut durchlaufen werden.

Die in dieser Arbeit genutzten Methoden *in situ* IR-Spektroskopie, IR-Spektroelektrochemie, DFT-Rechnungen, chemische Reduktionsexperimente, Röntgenstruk-

turanalysen und Massenspektrometrie bilden gemeinsam eine sehr gute Grundlage, um sowohl photokatalytische als auch elektrokatalytische CO₂-Reduktionsexperimente hinsichtlich der Mechanistik zu untersuchen und diese weitestgehend zu erklären. Mithilfe der IR-Spektroskopie konnten wir den katalytischen Prozess nicht vollständig aufklären. Dies war nur durch Heranziehen der zuvor genannten analytischen Methoden möglich. Durch die mathematischen Zerlegungsalgorithmen war ich in der Lage grundlegende Informationen bezüglich der Reaktionskinetiken und -abläufe darzustellen. Bei den Arbeiten bezüglich des Knölker-ähnlichen Eisen-Katalysators konnte ich dies zeigen. Abschließend kann gesagt werden, dass mithilfe dieser Arbeit neue mechanistische Erkenntnisse hinsichtlich der katalytischen CO₂-Reduktion an zwei Katalysatorbeispielen gewonnen werden konnten. Dies bietet eine gute Grundlage für weitere Forschungsarbeiten an solchen Systemen zur Reduktion von CO₂.

Literatur

- [1] B. Bereiter, S. Eggleston, J. Schmitt, C. Nehrbass-Ahles, T. F. Stocker, H. Fischer, S. Kipfstuhl, J. Chappellaz, *Geophys. Res. Lett.* **2015**, *42*, 542–549.
- [2] M. Beller, H. Büttner, K. Ding, K. Dong, L.-N. He, Y. Hu, T. Jose, H. Junge, N. Kindermann, A. W. Kleij, Y. Li, X. Liu, L. Longwitz, R. Razzaq, A. Rosas-Hernández, J. Steinbauer, C. Steinlechner, H. Wang, T. Werner, X.-F. Wu, C. Wulf, Z. Xin, F. Zheng, *Top Curr Chem (Z)* **2018**, *376*, (Hrsg.: X.-F. Wu, M. Beller).
- [3] E. J. Jensen, L. Pfister, T. P. Bui, *J. Geophys. Res. Atmos.* **2012**, *117*.
- [4] V. Smil, *Energy Transitions: Global and National Perspectives*, 2nd Edition, Praeger, Santa Barbara, **2016**.
- [5] P. Friedlingstein, M. W. Jones, M. O’Sullivan, R. M. Andrew, J. Hauck, G. P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, S. Sitch, C. Le Quéré, D. C. E. Bakker, J. G. Canadell, P. Ciais, R. B. Jackson, P. Anthoni, L. Barbero, A. Bastos, V. Bastrikov, M. Becker, L. Bopp, E. Buitenhuis, N. Chandra, F. Chevallier, L. P. Chini, K. I. Currie, R. A. Feely, M. Gehlen, D. Gilfillan, T. Gkritzalis, D. S. Goll, N. Gruber, S. Gutekunst, I. Harris, V. Haverd, R. A. Houghton, G. Hurtt, T. Ilyina, A. K. Jain, E. Joetzjer, J. O. Kaplan, E. Kato, K. Klein Goldewijk, J. I. Korsbakken, P. Landschützer, S. K. Lauvset, N. Lefèvre, A. Lenton, S. Lienert, D. Lombardozzi, G. Marland, P. C. McGuire, J. R.

- Melton, N. Metzl, D. R. Munro, J. E.M. S. Nabel, S.-I. Nakaoka, C. Neill, A. M. Omar, T. Ono, A. Peregon, D. Pierrot, B. Poulter, G. Rehder, L. Resplandy, E. Robertson, C. Rödenbeck, R. Séférian, J. Schwinger, N. Smith, P. P. Tans, H. Tian, B. Tilbrook, F. N. Tubiello, G. R. van der Werf, A. J. Wiltshire, S. Zaehle, *Earth Syst. Sci. Data* **2019**, *11*, 1783–1838.
- [6] T. Boden, B. Andres, G. Marland, Global CO₂ Emissions from Fossil-Fuel Burning, Cement Manufacture, and Gas Flaring: 1751-2014, Techn. Ber., Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory und Research Institute for Environment, Energy, **2017**.
- [7] Statistical Review of World Energy, Techn. Ber., BP, **2020**.
- [8] J. Gütschow, M. L. Jeffery, R. Gieseke, R. Gebel, D. Stevens, M. Krapp, M. Rocha, *Earth Syst. Sci. Data* **2016**, *8*, 571–603.
- [9] L. Gütschow, J. and Jeffery, R. Gieseke, A. Günther, *GFZ Data Service* **2019**.
- [10] E. B. Cole, A. B. Bocarsly, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 291–316.
- [11] M. Peña-López, A. Rosas-Hernández, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5006–5008.
- [12] C. Kubis, R. Ludwig, M. Sawall, K. Neymeyr, A. Börner, K.-D. Wiese, D. Hess, R. Franke, D. Selent, *Chem. Cat. Chem.* **2010**, *2*, 287–295.
- [13] R. Francke, B. Schille, M. Roemelt, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4631–4701.
- [14] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89–99.
- [15] H. Takeda, C. Cometto, O. Ishitani, M. Robert, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 70–88.
- [16] M. Rakowski Dubois, D. L. Dubois, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1974–1982.
- [17] G. F. Manbeck, E. Fujita, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2015**, *19*, 45–64.

-
- [18] E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, Y. Naruta, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 16900–16903.
- [19] C. Cometto, L. Chen, P.-K. Lo, Z. Guo, K.-C. Lau, E. Anxolabéhère-Mallart, C. Fave, T.-C. Lau, M. Robert, *ACS Catal.* **2018**, 8, 3411–3417.
- [20] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1769–1776.
- [21] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, *Science* **2012**, 338, 90–94.
- [22] A. Rosas-Hernández, H. Junge, M. Beller, M. Roemelt, R. Francke, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 459.
- [23] I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 16639–16644.
- [24] B. A. Johnson, S. Maji, H. Agarwala, T. A. White, E. Mijangos, S. Ott, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 1857–1861.
- [25] M. Bourrez, F. Molton, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9903–9906.
- [26] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2423–2436.
- [27] D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3935–3960.
- [28] S. A. Chabolla, E. A. Dellamary, C. W. Machan, F. A. Tezcan, C. P. Kubiak, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 422, 109–113.
- [29] Z. Chen, C. Chen, D. R. Weinberg, P. Kang, J. J. Concepcion, D. P. Harrison, M. S. Brookhart, T. J. Meyer, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12607–12609.
- [30] M. Feller, U. Gellrich, A. Anaby, Y. Diskin-Posner, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6445–6454.
- [31] C. W. Machan, M. D. Sampson, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8564–8571.

- [32] J. R. Pugh, M. R. M. Bruce, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 86–91.
- [33] S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino, T. Motohiro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5101–5105.
- [34] K. Tanaka, D. Ooyama, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 211–218.
- [35] J. Agarwal, T. W. Shaw, C. J. Stanton III, G. F. Majetich, A. B. Bocarsly, H. F. Schaefer III, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5152–5155.
- [36] L. Chen, Z. Guo, X.-G. Wei, C. Gallenkamp, J. Bonin, E. Anxolabéhère-Mallart, K.-C. Lau, T.-C. Lau, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10918–10921.
- [37] N. Elgrishi, M. B. Chambers, M. Fontecave, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2522–2531.
- [38] M. D. Sampson, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1386–1393.
- [39] M. D. Sampson, A. D. Nguyen, K. A. Grice, C. E. Moore, A. L. Rheingold, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5460–5471.
- [40] J. Schneider, H. Jia, K. Kobihiro, D. E. Cabelli, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9502–9510.
- [41] V. S. Thoi, N. Kornienko, C. G. Margarit, P. Yang, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14413–14424.
- [42] C. Costentin, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, *PNAS* **2014**, *111*, 14990–14994.
- [43] M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8455–8466.
- [44] E. Oberem, A. F. Rösel, A. Rosas-Hernández, T. Kull, S. Fischer, A. Spannenberg, H. Junge, M. Beller, R. Ludwig, M. Roemelt, R. Francke, *Organometallics* **2019**, *38*, 1236–1247.

-
- [45] Y. Yamazaki, H. Takeda, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol.* **2015**, *25*, 106–137.
- [46] W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2207–2221.
- [47] J. Artz, T. E. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, W. Leitner, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 434–504.
- [48] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1990–2012.
- [49] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 631–675.
- [50] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 328–330.
- [51] B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1414–1416.
- [52] H. Ishida, K. Tanaka, T. Tanaka, *Organometallics* **1987**, *6*, 181–186.
- [53] N. D. Loewen, T. V. Neelakantan, L. A. Berben, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2362–2370.
- [54] J. D. Froehlich, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3565–3573.
- [55] N. Elgrishi, M. B. Chambers, V. Artero, M. Fontecave, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13635–13644.
- [56] S. Roy, B. Sharma, J. Pécaut, P. Simon, M. Fontecave, P. D. Tran, E. Derat, V. Artero, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3685–3696.
- [57] S. C. Cheng, C. A. Blaine, M. G. Hill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7704–7708.
- [58] C. Riplinger, M. D. Sampson, A. M. Ritzmann, C. P. Kubiak, E. A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16285–16298.
- [59] A. Rosas-Hernández, H. Junge, M. Beller, *Chem. Cat. Chem.* **2015**, *7*, 3316–3321.

- [60] P. G. Alsabeh, A. Rosas-Hernandez, E. Barsch, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3623–3630.
- [61] F. Franco, C. Cometto, L. Nencini, C. Barolo, F. Sordello, C. Minero, J. Fiedler, M. Robert, R. Gobetto, C. Nervi, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4782–4793.
- [62] C. W. Machan, C. J. Stanton, J. E. Vandezande, G. F. Majetich, H. F. Schaefer, C. P. Kubiak, J. Agarwal, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8849–8856.
- [63] M. Marx, A. Mele, A. Spannenberg, C. Steinlechner, H. Junge, P. Schollhammer, M. Beller, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1603–1608.
- [64] A. Rosas, P. G. Alsabeh, E. Barsch, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8393–8396.
- [65] J. M. Smieja, M. D. Sampson, K. A. Grice, E. E. Benson, J. D. Froehlich, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2484–2491.
- [66] S. J. P. Spall, T. Keane, J. Tory, D. C. Cocker, H. Adams, H. Fowler, A. J.H. M. Meijer, F. Hartl, J. A. Weinstein, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12568–12582.
- [67] H. Takeda, H. Koizumi, K. Okamoto, O. Ishitani, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1491–1493.
- [68] J. Grodkowski, D. Behar, P. Neta, P. Hambright, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 248–254.
- [69] T. Dhanasekaran, J. Grodkowski, P. Neta, P. Hambright, E. Fujita, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7742–7748.
- [70] S.-P. Luo, E. Mejía, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A.-E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladiali, S. Lochbrunner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 419–423.

-
- [71] A. Rosas-Hernández, C. Steinlechner, H. Junge, M. Beller, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2356–2360.
- [72] H. Takeda, K. Ohashi, A. Sekine, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4354–4357.
- [73] T. H. T. Myren, A. M. Lilio, C. G. Huntzinger, J. W. Horstman, T. A. Stinson, T. B. Donadt, C. Moore, B. Lama, H. H. Funke, O. R. Luca, *Organometallics* **2019**, *38*, 1248–1253.
- [74] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Bd. 2, 2. Auflage, (Hrsg.: D. Harris, E. Swain), John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [75] C. Finn, S. Schnittger, L. J. Yellowlees, J. B. Love, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1392–1399.
- [76] H. Louis, O. U. Akakuru, P. Monday, O. O. Funmilayo, *Eclet. Quim. J.* **2019**, *44*, 11–39.
- [77] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [78] I. S. Zavarine, C. P. Kubiak, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *495*, 106–109.
- [79] S. P. Best, S. J. Borg, K. A. Vincent, *Spectroelectrochemistry* **2008**, 1–30.
- [80] R. Holze, *Leitfaden der Elektrochemie*, (Hrsg.: C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf), Teubner, Stuttgart, **1998**.
- [81] C. Jiang, A. W. Nichols, C. W. Machan, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 9454–9468.
- [82] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, Third Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [83] T. Morimoto, T. Nakajima, S. Sawa, R. Nakanishi, D. Imori, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16825–16828.
- [84] C. Fyhrand, M. Garland, *Organometálicos* **1993**, *12*, 1753–1764.

- [85] G. Liu, M. Garland, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 76 –85.
- [86] E. Widjaja, C. Li, M. Garland, *Organometallics* **2002**, *21*, 1991–1997.
- [87] W. Chew, E. Widjaja, M. Garland, *Organometallics* **2002**, *21*, 1982–1990.
- [88] M. Garland, C. Li, *Top Catal.* **2009**, *52*, 1334–1341.
- [89] M. Garland, *Catalysis Today* **2010**, *155*, Recent Developments in Operando Spectroscopy, 266 –270.
- [90] C. Li, L. Chen, E. Widjaja, M. Garland, *Catalysis Today* **2010**, *155*, Recent Developments in Operando Spectroscopy, 261 –265.
- [91] M. Garland, C. Li, L. Guo, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2327–2334.
- [92] A. M. Tjahjono, G. Feng, M. W. Hermanto, F. Cechao, M. Garland, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 22194–22204.
- [93] K. Grabow, U. Bentrup, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2153–2164.
- [94] O. Diebolt, P. W.N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2357–2370.
- [95] S. Fischer, A. Rösel, A. Kammer, E. Barsch, R. Schoch, H. Junge, M. Bauer, M. Beller, R. Ludwig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16052–16065.
- [96] J. Steinbauer, C. Kubis, R. Ludwig, T. Werner, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 10778–10788.
- [97] H. Junge, N. Rockstroh, S. Fischer, A. Brückner, R. Ludwig, S. Lochbrunner, O. Kühn, M. Beller, *Inorganics* **2017**, *5*, 14.
- [98] J. A. Keith, K. A. Grice, C. P. Kubiak, E. A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15823–15829.
- [99] E. E. Benson, M. D. Sampson, K. A. Grice, J. M. Smieja, J. D. Froehlich, D. Friebe, J. A. Keith, E. A. Carter, A. Nilsson, C. P. Kubiak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4841–4844.

-
- [100] Y. Wu, B. Rudshiteyn, A. Zhanaidarova, J. D. Froehlich, W. Ding, C. P. Kubiak, V. S. Batista, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5282–5288.
- [101] J. A. Keith, E. A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7580–7583.
- [102] F. Neese, *WIRE: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [103] J. Song, E. L. Klein, F. Neese, S. Ye, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7500–7507.
- [104] C. Römelt, J. Song, M. Tarrago, J. A. Rees, M. van Gastel, T. Weyhermüller, S. DeBeer, E. Bill, F. Neese, S. Ye, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4745–4750.
- [105] M. Fang, E. S. Wiedner, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, T. Liu, D. L. DuBois, R. M. Bullock, *Organometallics* **2014**, *33*, 5820–5833.
- [106] L. Duan, G. F. Manbeck, M. Kowalczyk, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, Y. Himeda, E. Fujita, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4582–4594.
- [107] M. Zhang, M. El-Roz, H. Frei, J. L. Mendoza-Cortes, M. Head-Gordon, D. C. Lacy, J. C. Peters, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4645–4654.
- [108] W. H. Bernskoetter, N. Hazari, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4032–4041.
- [109] C. Steinlechner, A. F. Rösel, E. Oberem, A. Pöpcke, N. Rockstroh, F. Gloaguen, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Spannenberg, H. Junge, R. Francke, M. Beller, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2091–2100.
- [110] C. Steinlechner, A. F. Rösel, E. Oberem, A. Pöpcke, N. Rockstroh, F. Gloaguen, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Spannenberg, H. Junge, R. Francke, M. Beller, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 578–579.
- [111] K. Neymeyr, M. Sawall, D. Hess, *J. Chemometr.* **2010**, *24*, 67–74.
- [112] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [113] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [114] T. H. D. Jr., P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry, Bd. Vol. 3*, (Hrsg.: E. H. F. Schaefer), Plenum, New York, **1977**.

- [115] P. J. Hay, W. R. Wadt, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 270–283.
- [116] W. R. Wadt, P. J. Hay, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 284–298.
- [117] P. J. Hay, W. R. Wadt, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 299–310.
- [118] L. E. Roy, P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*.
- [119] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *54*, 724–728.
- [120] A. D. McLean, G. S. Chandler, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [121] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650–654.
- [122] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [123] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. M. Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2013**.

- [124] H.-J. Knölker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2064–2066.
- [125] H.-J. Knölker, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 702–705.
- [126] Z. K. Lopez-Castillo, S. N. Aki, M. A. Stadtherr, J. F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5351–5360.
- [127] E. Garand, T. Wende, D. J. Goebbert, R. Bergmann, G. Meijer, D. M. Neuemark, K. R. Asmis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 849–856.
- [128] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [129] E. v. Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [130] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [131] D. Catheline, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *248*, C9 –C12.
- [132] H. Nakazawa, T. Kawasaki, K. Miyoshi, C. H. Suresh, N. Koga, *Organometallics* **2004**, *23*, 117–126.
- [133] J. R. R. Stephen Berry, Stuart A. Rice, *Physical Chemistry*, Second Edition, (Hrsg.: D. G. Truhlar), Oxford University Press, Oxford, **2000**.

Tabellenverzeichnis

3.1.	Parameter der SEC-IR Messungen	32
3.2.	Parameter der IR Messungen	49
3.3.	Berechnete und experimentelle IR-Banden der Knölker-ähnlichen Spezies (Skalierungsfaktor $f = 0.9816$)	59
4.1.	Parameter der <i>in situ</i> IR-Messungen	73
4.2.	Zuordnung der IR-Banden des photokatalytischen Experiments	76
4.3.	Parameter der SEC-IR Messungen	83
4.4.	Zuordnung der IR-Banden des spektroelektrochemischen Experiments unter Argon-Atmosphäre	87
4.5.	Zuordnung der IR-Banden des spektroelektrochemischen Experiments unter $^{12}\text{CO}_2$ - ^[a] beziehungsweise unter $^{13}\text{CO}_2$ -Atmosphäre ^[b]	92
4.6.	Vergleich der experimentellen und berechneten IR-Schwingungsbeiträge der unterschiedlichen Mangan-Katalysator-Komplexe (die Spektren wurden mit einem Skalierungsfaktor von $f = 0.952$ korrigiert)	107

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Atmosphärische CO ₂ -Konzentration auf der Erde (a) und mittlere jährliche Temperaturerhöhung auf der Welt mit der oberen und unteren Fehlergrenze (95 %).	3
1.2.	Energieverbrauch in TWh (a) und CO ₂ -Emissionen (b) auf der Welt von 1800 bis 2018 für verschiedene Energiequellen.	3
1.3.	Energieverbrauch pro Kopf in TWh von 1965 bis 2018 für verschiedene Energiekonsumenten auf der Welt (ohne Biomasse) (a) und CO ₂ -Emissionen von 1990 bis 2015 aufgeteilt nach Sektoren (b). [7–9]	4
1.4.	Anzahl der Publikationen pro Jahr bezüglich des Terms „Katalytische CO ₂ -Reduktion“ („Catalytic CO ₂ Reduction“ gesucht auf Scifinder am 21.07.2020).	6
2.1.	Experimenteller (a) und schematischer (b) <i>in situ</i> IR-Messaufbau.	21
2.2.	Experimenteller (a) und schematischer (b) Aufbau der SEC-FTIR-Messapparatur.	23
2.3.	Ansicht der Elektrodenanordnung und Querschnitt der SEC-Zelle (a) und einzelne Komponenten der SEC-Zelle (b).	23
3.1.	Cyclopentadienon(tricarbonyl)eisen(0)-Komplex (Spezies A).	29
3.2.	Cyclovoltammogramm des Knölker-ähnlichen Katalysators (1 mM) unter Argon-Atmosphäre und dem Elektrolyten TBAClO ₄ (0.1 M), einer Scanrate von 0.1 V/s und einem Steppotential von 0.0015 V.	32
3.3.	IR-Spektren der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei –1.9 V vs. Ag-Draht für 300 s (● Spezies A , ● Spezies B und ● Spezies C).	34
3.4.	Intensitäts-Zeit-Verläufe (a) und entfaltete IR-Spektren (b) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei –1.9 V vs. Ag-Draht für 300 s.	36
3.5.	Anpassung eines kinetischen Modells (gestrichelt) an die Konzentrations-Zeit-Verläufe (durchgezogen) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei –1.9 V vs. Ag-Draht für 300 s und das kinetische Modell der Parallelreaktion sowie die zugehörigen differentiellen Zeitgesetze mit $k_1 = 0.0064 \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 0.0751 \text{ s}^{-1}$.	37

3.6. IR-Spektren der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -2.4 V vs. Ag-Draht für 600 s (● Spezies A , ● Spezies B , ● Spezies C , ● Spezies D und ● Spezies E).	38
3.7. Intensitäts-Zeit-Verläufe (a) und entfaltete IR-Spektren (b) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -2.4 V vs. Ag-Draht für 600 s (graphische Auftragung bis 300 s).	40
3.8. Anpassung eines kinetischen Modells (gestrichelt) an die Konzentrations-Zeit-Verläufe (durchgezogen) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -2.4 V vs. Ag-Draht für 600 s und das kinetische Modell der Parallelreaktionen und einer Folgereaktion sowie die zugehörigen differentiellen Zeitgesetze mit $k_1 = 0.0356 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.0481 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 0.0127 \text{ s}^{-1}$ und $k_4 = 0.0011 \text{ s}^{-1}$	41
3.9. Cyclovoltammogramm des Knölker-ähnlichen Katalysators (1 mM) unter CO_2 -Atmosphäre mit dem Elektrolyten TBAClO_4 (0.1 M), einer Scanrate von 0.1 V/s und einem Steppotential von 0.0015 V. . . .	42
3.10. IR-Spektren der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO_2 -Atmosphäre bei -2.1 V vs. Ag-Draht für 300 s (● Spezies A , ● Spezies E , ● Spezies F , ● CO und ● HCO_3^-).	44
3.11. Intensitäts-Zeit-Verläufe (a) und entfaltete IR-Spektren (b) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO_2 -Atmosphäre bei -2.1 V vs. Ag-Draht für 300 s.	46
3.12. Anpassung eines kinetischen Modells (gestrichelt) an die Konzentrations-Zeit-Verläufe (durchgezogen) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO_2 -Atmosphäre bei -2.1 V vs. Ag-Draht für 300 s und das kinetische Modell der Parallelreaktion mit Rückreaktion sowie die differentiellen Zeitgesetze mit $k_5 = 0.0010 \text{ s}^{-1}$, $k_6 = 0.0421 \text{ s}^{-1}$ und $k_{-6} = 0.0016 \text{ s}^{-1}$	48
3.13. IR-Spektren des chemisch reduzierten Knölker-ähnlichen Katalysators in Acetonitril. Spektrum (a) mit 1 äq. Kaliumgraphit; Spektrum (b) mit 2 äq. KC_8 . Chemische Reduktion des Knölker-ähnlichen Katalysators zum Dimer (c) und Kristallstruktur des nachgewiesenen Dimers (d). [44] (Die vollständigen Daten der Röntgenkristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang in Kapitel A.1.)	51
3.14. IR-Spektrum des chemisch reduzierten Knölker-ähnlichen Katalysators in Acetonitril mit 5 äq. KC_8	52
3.15. Spektrum der ESI-FTMS Untersuchung bei 38°C mit einer kollisionsinduzierten Dissoziationsenergie (CID) von 20 V.	53
3.16. Spektrum der ESI-MS Untersuchung bei 38°C und $m/z = 391.1667$ und einer Fragmentierung von 0 V (a), 20 V (b) und von 35 V (c).	54

3.17. IR-Spektren der chemischen Reduktion des Knölker-ähnlichen Katalysators mit 2 äq. KC_8 in THF (a) und anschließende Reaktion mit CO_2 (b).	55
3.18. IR-Spektren des mit 2 äq. KC_8 reduzierten Katalysators und der anschließenden Reaktion mit $^{12}\text{CO}_2$ (a) und $^{13}\text{CO}_2$ (b).	56
3.19. Postulierter Katalysemechanismus der Eisen-katalysierten CO_2 -Reduktion.	65
3.20. Reaktionsenergieprofile der möglichen Reaktionswege im Katalysezyklus der CO_2 -Reduktion mittels des Knölker-ähnlichen Reduktionskatalysators.	66
4.1. Mangandiimin-Katalysator (Spezies 1).	69
4.2. Syntheseroute von $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3\text{Br}]$	71
4.3. IR-Spektren der photokatalytischen CO_2 -Reduktion (● Spezies 1 , ● Spezies 4₂ und ● Spezies 5).	75
4.4. IR-Spektren der photokatalytischen CO_2 -Reduktion mit isotopenmarkierten $^{13}\text{CO}_2$ (● Spezies 1 , ● Spezies 4₂ und ● Spezies 5).	77
4.5. Postulierter Katalysemechanismus der photokatalytischen CO_2 -Reduktion mithilfe des Mangandiimin-Katalysators.	79
4.6. Cyclovoltammogramm des Mangandiimin-Katalysators (1 mM) mit TFE (1 M) und $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ (0.1 M) in Acetonitril unter Argon-Atmosphäre (rot) und CO_2 -Atmosphäre (blau) sowie die Blankmessung (gestrichelt) von Acetonitril unter CO_2 -Atmosphäre mit Elektrolyt und TFE.	81
4.7. IR-Spektren der amperometrischen Messung des Mangandiimin-Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -1.45 V vs. Ag-Draht für 600 s (● Spezies 1 , ● Spezies 4₂ und ● Spezies 6).	86
4.8. Intensitäts-Zeit-Verläufe (a) und entfaltete IR-Spektren (b) der amperometrischen Messung des Mangandiimin-Katalysators unter Argon-Atmosphäre bei -1.45 V vs. Ag-Draht für 600 s.	87
4.9. IR-Spektren der amperometrischen Messung des Mangandiimin-Katalysators unter CO_2 -Atmosphäre bei -1.45 V vs. Ag-Draht für 600 s (● Spezies 1 , ● Spezies 4₂ , ● Spezies 6 und ● Spezies 7).	89
4.10. Intensitäts-Zeit-Verläufe (a) und entfaltete IR-Spektren (b) der amperometrischen Messung des Mangandiimin-Katalysators unter CO_2 -Atmosphäre bei -1.45 V vs. Ag-Draht für 600 s.	90
4.11. IR-Spektren der amperometrischen Messung des Mangandiimin-Katalysators unter $^{13}\text{CO}_2$ -Atmosphäre bei -1.5 V vs. Ag-Draht für 600 s (● Spezies 1 , ● Spezies 4₂ , ● Spezies 6 und ● Spezies 7).	91
4.12. Postulierter Katalysemechanismus der elektrokatalytischen CO_2 -Reduktion mithilfe des Mangandiimin-Katalysators.	94

4.13. Strukturformel und optimierte Struktur des Mangandiimin-Komplexes 1 sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.	98
4.14. Strukturformel und optimierte Struktur der radikalischen Spezies 4[•] sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.	100
4.15. Strukturformel und optimierte Struktur des Dimers 4₂ sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.	101
4.16. Strukturformel und optimierte Struktur der Spezies 5 sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.	102
4.17. Strukturformel und optimierte Struktur der Spezies 6 sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.	102
4.18. Strukturformel und optimierte Struktur der Spezies 7 sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.	104
4.19. Strukturformel und optimierte Struktur der Spezies 8 sowie Tabelle mit den Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen.	105
4.20. Strukturformel und optimierte Struktur des Übergangszustandes TS1 mit der imaginären Frequenz $-58i \text{ cm}^{-1}$	108
4.21. Energieprofil der Reaktion der Spezies 1 zu Spezies 5	108
4.22. Reaktionsschema der Reaktion von Komplex 1 über den Übergangszustand TS1 zu Spezies 5	109
4.23. Energieprofil und Reaktionsschema der Dimerisierung von 4[•] zu 4₂	109
4.24. Energieprofil und Reaktionsschema der Reaktion der Spezies 6 mit CO_2 zu Spezies 8	110
4.25. Postulierter Katalysezyklus für die photo- sowie elektrokatalytische CO_2 -Reduktion mittels eines Mangandiimin-Katalysators (in schwarz dargestellt und farbig nummeriert die mittels IR-Spektroskopie beobachteten Spezies und mittels DTF berechneter Übergangszustand).	113
A.1. IR-Spektren der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO_2 -Atmosphäre bei -2.5 V vs. Ag-Draht für 600 s (● Spezies A , ● Spezies E , ● Spezies F , ● CO und ● HCO_3^-).	143
A.2. Intensitäts-Zeit-Verläufe und entfaltete IR-Spektren der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO_2 -Atmosphäre bei -2.5 V vs. Ag-Draht für 600 s.	144

A.3. Anpassung eines kinetischen Modells (gestrichelt) an die Konzentrations-Zeit-Verläufe (durchgezogen) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO ₂ -Atmosphäre bei -2.5 V vs. Ag-Draht für 300 s und das kinetische Modell der Parallelreaktion mit Rückreaktion sowie die differentiellen Zeitgesetze mit $k_5 = 0.0030 \text{ s}^{-1}$, $k_6 = 0.0360 \text{ s}^{-1}$ und $k_{-6} = 0.0075 \text{ s}^{-1}$	144
A.4. IR-Spektrum des Kristalls beziehungsweise des isolierten Dimers.	145
A.5. Spektrum der ESI-MS Untersuchung bei 80 °C.	146
A.6. IR-Spektrum des [Mn(pyrox)(CO) ₃ (MeCN)][PF ₆] Komplexes 5	157
A.7. Cyclovoltammogramm des Mangan-diimin-Katalysators (1 mM) mit [TBA][PF ₆] (0.1 M) in Acetonitril unter Argon-Atmosphäre (rot) und CO ₂ -Atmosphäre (blau) gegen die Silber- <i>pseudo</i> -Referenzelektrode.	158
A.8. IR-Spektrum der Reaktionslösung mit dem Komplex 7	159
A.9. Berechnete Energien der Reaktionsteilnehmer der katalytischen CO ₂ -Reduktion mittels des Mangandiimin-Katalysators.	159
A.10. Berechnete Energien der Intermediate der katalytischen CO ₂ -Reduktion mittels des Mangandiimin-Katalysators.	160

A. Anhang

A.1. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

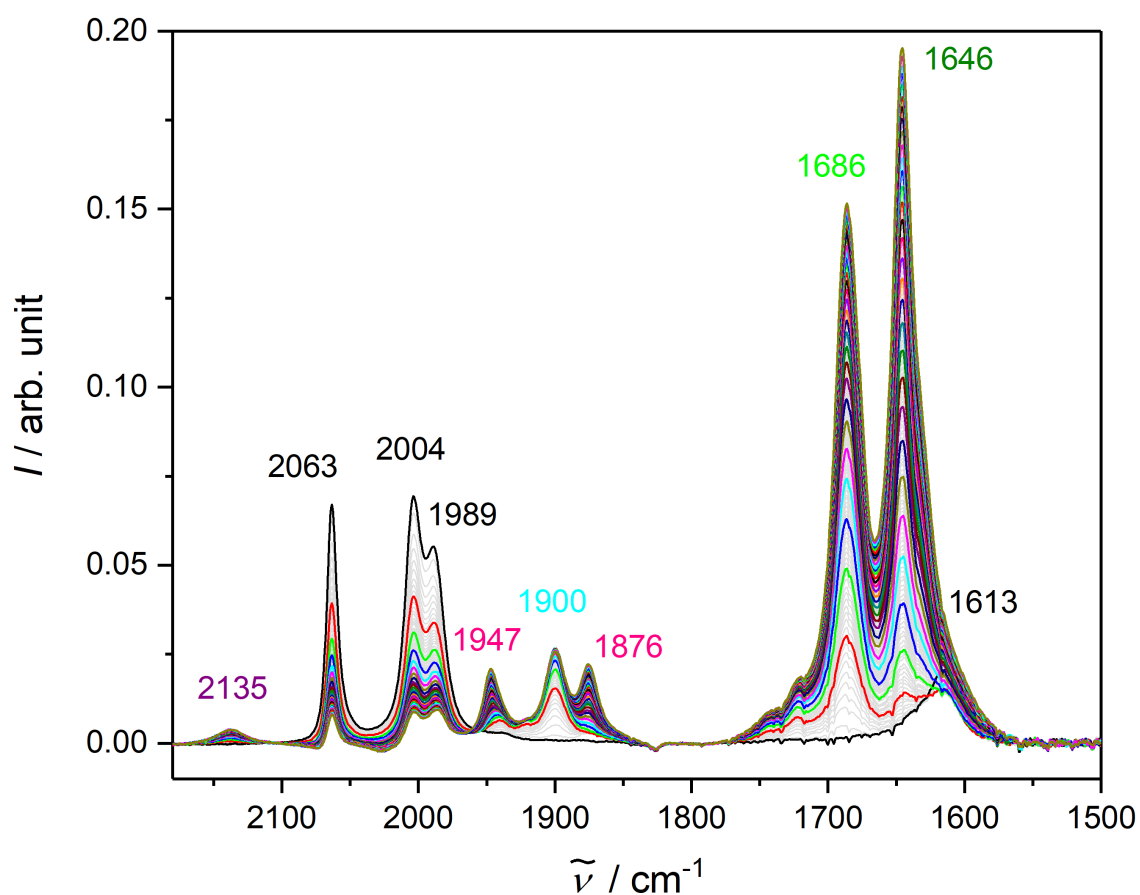


Abb. A.1.: IR-Spektren der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO₂-Atmosphäre bei -2.5 V vs. Ag-Draht für 600 s (● Spezies A, ● Spezies E, ● Spezies F, ● CO und ● HCO₃⁻).

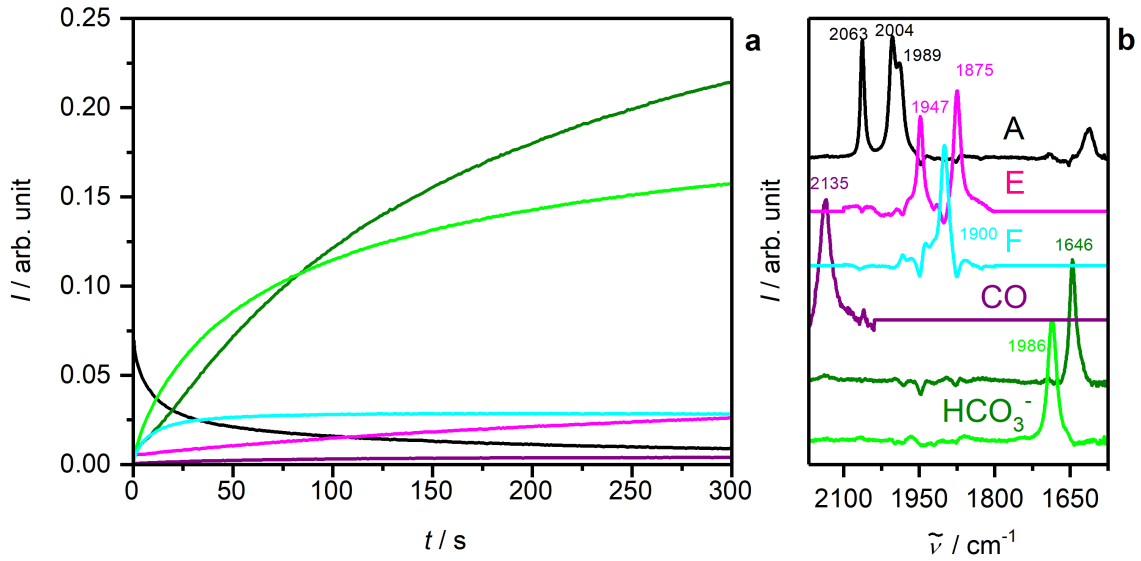


Abb. A.2.: Intensitäts-Zeit-Verläufe und entfaltete IR-Spektren der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO₂-Atmosphäre bei -2.5 V vs. Ag-Draht für 600 s.

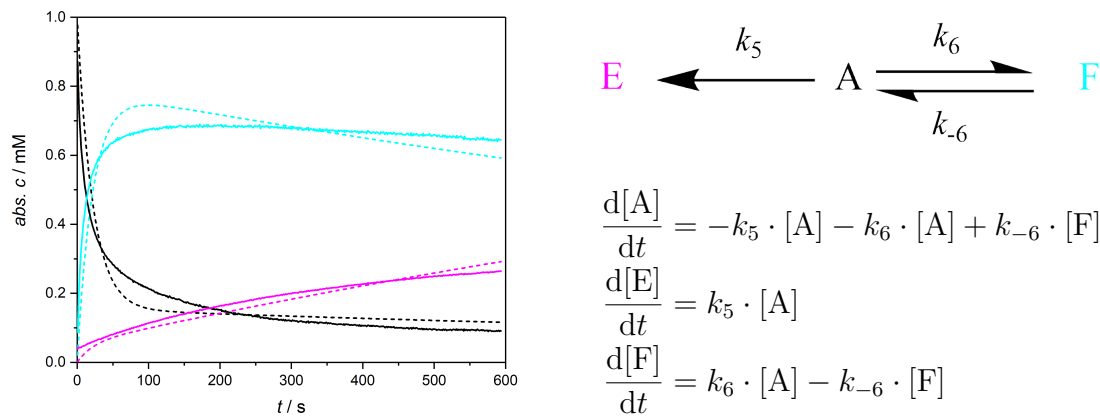


Abb. A.3.: Anpassung eines kinetischen Modells (gestrichelt) an die Konzentrations-Zeit-Verläufe (durchgezogen) der amperometrischen Messung des Knölker-ähnlichen Katalysators unter CO₂-Atmosphäre bei -2.5 V vs. Ag-Draht für 300 s und das kinetische Modell der Parallelreaktion mit Rückreaktion sowie die differentiellen Zeitgesetze mit $k_5 = 0.0030 \text{ s}^{-1}$, $k_6 = 0.0360 \text{ s}^{-1}$ und $k_{-6} = 0.0075 \text{ s}^{-1}$.

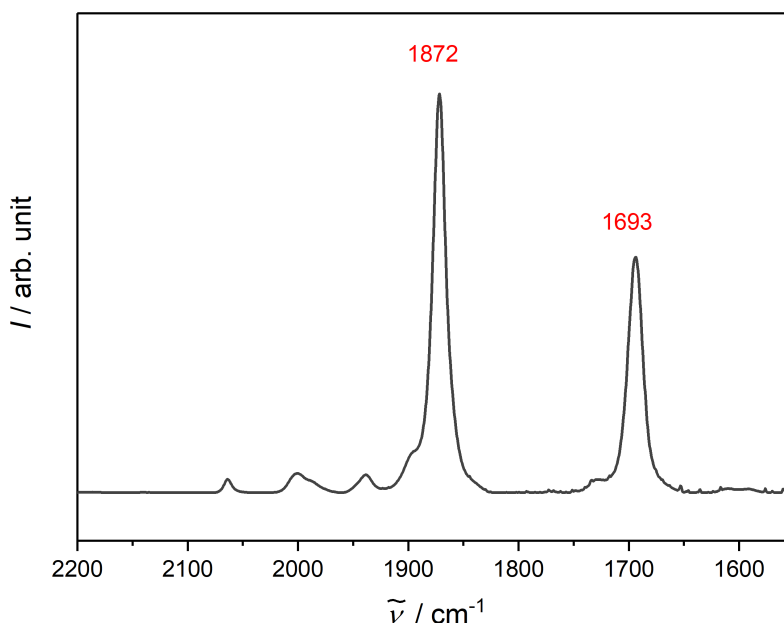


Abb. A.4.: IR-Spektrum des Kristalls beziehungsweise des isolierten Dimers.

Röntgenstrukturanalyse von [K(18-crown-6)]₃ CCDC 1851510 enthält die zusätzlichen kristallographischen Daten für diese Arbeit. Die Daten wurden frei zugänglich von *The Cambridge Crystallographic Data Centre* zur Verfügung gestellt.

Kristalldaten: C_{65.2}H_{114.4}Fe₂K₂O_{19.8}Si₄, $M = 517.42$, triklinisch, Punktgruppe $P_{\bar{1}}$, $a = 10.2236(2)$, $b = 13.3523(3)$, $c = 29.6370(7)$ Å, $\alpha = 101.1379(8)$, $\beta = 91.0940(8)$, $\gamma = 99.5957(8)^\circ$, $V = 3908.46(15)$ Å³, $T = 150(2)$ K, $Z = 2$, 127537 gemessene Reflexionen, 17046 unabhängige Reflexionen ($R_{int} = 0.025$), endgültige R Werte ($I > 2\sigma(I)$): $R_1 = 0.0305$, $wR_2 = 0.0791$, endgültige R Werte (alle Daten): $R_1 = 0.0366$, $wR_2 = 0.0837$, 858 Parameter.

Die Wasserstoffatome sind aufgrund der Übersichtlichkeit in der Abbildung 3.13 nicht mit abgebildet. Der Kristall enthält außerdem co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle (THF). Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Fe1-C16 1.7421(15), Fe1-C17 1.9237(15), Fe1-C18 1.9268(15), Fe2-C17 1.9244(15), Fe2-C18 1.9294(15), Fe2-C34 1.7413(15), C1-O1 1.2709(17), C16-O2 1.1637(19), C17-O3 1.1856(19), C18-O4 1.1899(19), C19-O5 1.2680(17), C34-O6 1.1651(18), C1-C2 1.474(2), C2-C3 1.432(2), C3-C4 1.428(2), C4-C5 1.432(2), C1-C5 1.468(2), C19-C20 1.478(2), C20-C21 1.433(2), C21-C22 1.429(2), C22-C23 1.431(2), C19-C23 1.473(2), Fe1-Fe2 2.5779(3); C16-Fe1-C18 103.16(7), C16-Fe1-C17 93.29(7), C17-Fe1-C18 96.03(6), C34-Fe2-C18 103.19(6), C34-Fe2-C17 92.37(7), C17-Fe2-C18 95.92(6), Fe1-C17-Fe2 84.12(6), Fe1-C18-Fe2 83.91(6).

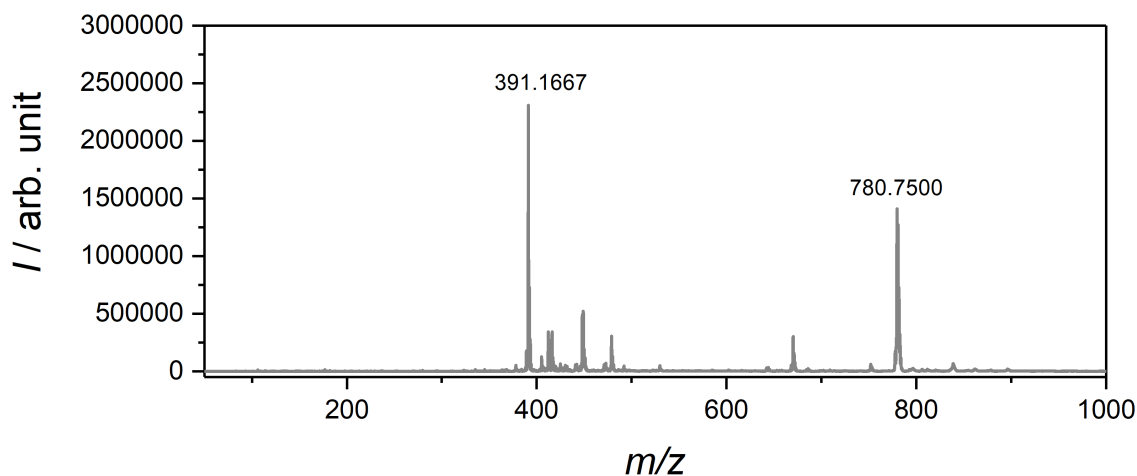


Abb. A.5.: Spektrum der ESI-MS Untersuchung bei 80 °C.

Tabelle A.1: Optimierte Geometrie des Komplexes **1**

C	1.029854798	0.015145885	3.558969834
C	1.149068496	0.732350824	4.79405093
C	1.163863784	2.134440346	4.519292546
C	1.077841254	2.331401475	3.104706887
C	0.730056143	1.017612593	2.50895117
C	1.17175331	3.180225076	5.602662138
C	0.976394162	2.586312374	7.00654899
C	1.668080549	1.236679335	7.19026152
C	1.141387543	0.201897295	6.194153542
Fe	2.823458699	1.181374779	3.623719173
C	3.925169401	2.522091461	4.032585686
O	4.631140283	3.374777346	4.311923098
Si	0.830638034	3.893852814	2.080548905
C	-0.984080344	3.935719255	1.593276707
O	0.378150129	0.798959799	1.34437919
Si	0.767709755	-1.809608632	3.186040912
C	-0.994775624	-1.98566651	2.560160232
C	3.82392965	0.037663126	4.559210416
O	4.451185165	-0.681661466	5.186331071
C	1.207393974	5.454650738	3.054817831
C	1.920380518	3.806355508	0.556633362
C	0.979850748	-2.891851405	4.70688627
C	1.992220926	-2.330428823	1.864847036
C	3.42891283	0.845320312	1.96174973
H	1.700977589	-0.72876791	6.266624669

A.1. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

H	0.103967681	-0.046503623	6.443371901
H	1.498226715	0.870997231	8.204515073
H	2.749264183	1.352258338	7.065296206
H	1.340499684	3.298552713	7.748550806
H	-0.093530561	2.455049687	7.192491328
H	0.365799721	3.885399209	5.397583947
H	2.090863207	3.765052334	5.560975763
H	-1.711544106	-1.709281441	3.337343759
H	-1.196804536	-3.016802213	2.258267155
H	-1.151994387	-1.332742564	1.701399051
H	0.285494478	-2.616967682	5.502522144
H	1.993727396	-2.861129644	5.111708267
H	0.764372313	-3.925455431	4.420524312
H	3.014174069	-2.290508329	2.250029579
H	1.923478552	-1.667391408	1.001344018
H	1.792457297	-3.351709598	1.531061327
H	-1.174468095	4.760231551	0.901541246
H	-1.619472946	4.079590246	2.47034393
H	-1.271342456	3.003320526	1.104938313
H	1.044423853	6.314773371	2.399321458
H	2.23677484	5.495319966	3.41623185
H	0.53963299	5.563337386	3.909939014
H	1.669306955	4.609715361	-0.140179701
H	1.783659135	2.851142552	0.047671127
H	2.974810737	3.908949701	0.824290933
O	3.788975511	0.637564169	0.900745348

Tabelle A.2: Optimierte Geometrie des Komplexes $\mathbf{3_2^-}$

C	2.080307	3.987349	5.693308
C	2.091181	2.495039	5.528965
C	2.408000	1.604235	6.586066
C	2.746096	2.106215	7.958997
C	3.398955	3.485234	7.821855
C	2.446107	4.449216	7.116617
C	2.084062	1.763099	4.296777
C	2.583823	0.418975	4.584051
C	2.590473	0.292623	6.051600
Fe	0.580831	1.005080	5.668748
Fe	-1.572556	1.956134	6.740956
C	-0.777743	2.219631	5.044161
O	-0.979690	2.831803	4.046607

O	2.901700	-0.468079	3.749254
Si	3.336170	-1.210920	6.839720
C	2.580551	-2.795575	6.171200
Si	2.049068	2.351838	2.542948
C	1.583590	4.162655	2.331599
C	-3.574533	2.538433	7.832925
C	-3.114918	1.169325	8.073871
C	-3.123649	0.489109	6.813781
C	-3.402206	1.428410	5.786697
C	-3.554073	2.724053	6.374420
C	-3.727402	1.033689	4.377052
C	-3.428327	-0.439787	4.088318
C	-3.806214	-1.347805	5.258670
C	-3.066700	-0.989230	6.553408
O	-3.880436	3.401068	8.697380
Si	-3.111361	0.527294	9.810605
C	-2.695573	-1.300102	9.962931
Si	-4.235392	4.283555	5.643358
C	-3.452429	5.807948	6.415516
C	-0.962487	3.355952	7.553748
O	-0.709392	4.316362	8.154004
C	-0.212812	0.730597	7.364240
O	-0.011231	0.108645	8.354301
C	-0.008076	-0.456234	4.958274
O	-0.259027	-1.492284	4.497396
C	-4.873985	0.722942	10.462392
C	-1.935609	1.523849	10.883300
C	-4.012205	4.387717	3.782580
C	-6.086367	4.267513	6.021581
C	3.171984	-1.241947	8.711465
C	5.173942	-1.173618	6.401241
C	3.815718	2.197135	1.891999
C	0.900034	1.286498	1.507052
H	-3.528946	-1.519706	7.384006
H	-2.033770	-1.336215	6.507403
H	-4.884121	-1.266035	5.438716
H	-3.606530	-2.390716	5.001456
H	-3.976178	-0.747000	3.194253
H	-2.370595	-0.562331	3.866158
H	-3.201558	1.671731	3.668781
H	-4.796885	1.220068	4.222490
H	-4.960163	0.413233	11.507898
H	-5.562376	0.111593	9.874428

H	-5.184561	1.764367	10.368319
H	-2.020903	1.251749	11.938393
H	-2.160656	2.585241	10.770573
H	-0.909591	1.352349	10.554026
H	-2.735865	-1.588434	11.017326
H	-1.702002	-1.517063	9.570690
H	-3.418969	-1.917011	9.429865
H	-4.571489	3.605128	3.269594
H	-2.958768	4.277052	3.523711
H	-4.370928	5.353847	3.416988
H	-6.240021	4.096375	7.089112
H	-6.577280	3.457127	5.478378
H	-6.572708	5.204737	5.738689
H	-3.545120	5.759196	7.499994
H	-3.931279	6.721214	6.052694
H	-2.389536	5.853168	6.168392
H	1.859481	2.176923	8.592774
H	3.425666	1.414170	8.450094
H	4.326265	3.383290	7.247869
H	3.672638	3.877229	8.804400
H	2.886217	5.447703	7.063975
H	1.545114	4.535783	7.719465
H	2.816965	4.391937	4.994685
H	1.120322	4.410092	5.392419
H	3.465862	-2.225662	9.088435
H	2.140553	-1.039568	9.003352
H	3.814591	-0.502695	9.189804
H	5.686088	-2.088934	6.709364
H	5.666945	-0.331280	6.891171
H	5.290766	-1.049192	5.322845
H	3.089417	-3.670026	6.585298
H	2.660891	-2.815824	5.084625
H	1.522744	-2.854993	6.435055
H	4.482656	2.838038	2.473735
H	3.895568	2.497047	0.843202
H	4.160280	1.167896	2.000292
H	-0.123204	1.400717	1.867753
H	1.185807	0.239203	1.614604
H	0.935861	1.557476	0.448862
H	0.565557	4.356548	2.668171
H	1.672264	4.432210	1.275111
H	2.258750	4.810014	2.890800

Tabelle A.3: Optimierte Geometrie des Komplexes 5

C	1.49620353530737	0.10096007026390	6.11297574727744
C	1.19671071705472	0.71082029400264	4.77687859575883
C	1.12364515900496	2.09975672569681	4.57533986476968
C	1.29917369335369	3.10594774532067	5.67956659038722
C	1.39844084471782	2.42860090384530	7.05566375661702
C	2.19211427389833	1.12218213162689	7.01641008722086
C	0.83748750250044	2.35046355457730	3.16835138342715
C	0.64446659750251	1.06745853960925	2.58844571181596
C	0.92513007605587	0.02435333884564	3.51428507740860
Fe	2.67387042657721	1.26362401582874	3.35402786945230
C	3.93431934171924	0.12054244372210	3.80239681520157
O	4.74715461095902	-0.60781496912098	4.17674361975122
Si	0.69127780981229	-1.82762038695124	3.26325522983867
C	2.31092277335688	-2.74574473993687	3.02887585330259
Si	0.57732430324909	3.94279811505476	2.19422662180494
C	1.64619621652753	3.91738380630994	0.64771563487697
O	0.29906517437297	0.94961554693567	1.27594113723778
C	3.73554245555290	2.66159477318636	3.34522307457817
O	4.37904415834051	3.61540606206003	3.43688465338467
C	-1.23505973022959	4.04493535299315	1.71051220785857
C	1.01154171602347	5.44506892885258	3.22947155904961
C	-0.35204839677097	-2.09008894674911	1.71427250809106
C	-0.22345951922087	-2.52567259471927	4.74891210708055
H	2.10605570837046	-0.79723795821042	6.00069366166331
H	0.56056228719321	-0.21696984404585	6.58486269096192
H	2.29028802862420	0.71260887419422	8.02385659545094
H	3.20147202577422	1.31369755546273	6.64023398873609
H	1.84660375569582	3.12433839046265	7.76748437239325
H	0.39091257370392	2.20634444233980	7.42136780903121
H	0.45417049636212	3.79731925729054	5.67678542807493
H	2.18681448635799	3.71571344481025	5.50023477632632
H	-1.26277320072026	-1.48801066991432	1.71031562920732
H	-0.65261378577098	-3.14015054156942	1.66932201505408
H	0.21157865533832	-1.89587387027512	0.79547623547198
H	-1.10128037184587	-1.92500511096045	4.99565425562622
H	0.42041045072186	-2.56584329069792	5.62834638831435
H	-0.56004368531318	-3.54253635380296	4.53019436770570
H	2.90195636348613	-2.76950413113924	3.94601841515911
H	2.91547710873284	-2.28050742055365	2.24837729865655
H	2.10564641779505	-3.77754224344602	2.72968458032080
H	-1.40362520527807	4.89391857896728	1.04320982598372

H	-1.86674184101327	4.17709199411001	2.59192324613985
H	-1.55058647322233	3.13785799771719	1.19118345666303
H	0.84263403719389	6.34244957956702	2.62806099222672
H	2.05590932694852	5.44106200125272	3.54682824120965
H	0.38527499006587	5.51586406998632	4.11929483702172
H	1.38376289947556	4.74895660764725	-0.01099421008262
H	1.50972533735742	2.98550440766101	0.09745122587293
H	2.70307940573213	4.01207195485836	0.90653731191720
H	0.28293946856906	0.01788356703378	1.01956485870234

Tabelle A.4: Optimierte Geometrie des Komplexes **6**

C	0.94665262918672	0.01870091924739	3.55098389048528
C	1.09209850886669	0.77825159986315	4.83500723689615
C	1.13448620923057	2.19203470331564	4.87542681812602
C	1.08111036539898	3.05250261862351	3.64127933914317
C	1.10461919616994	2.22534146772477	2.34408135985949
C	0.34349874423995	0.90414199438600	2.45838981456322
C	1.31358042037497	2.61244169016882	6.24371170796682
C	1.55571102852217	1.40838617776479	7.04570745573785
C	1.25931522749092	0.26781439065767	6.17568012049258
Fe	-0.49862097839746	1.47435140610046	5.97128377823382
H	-1.03972242574972	1.45274042920256	7.38455269420075
Si	1.64744245020831	-1.43796657817627	6.79935779045363
C	0.57389752619567	-1.87387197572801	8.27769664839179
Si	1.79713092593813	4.25105491497604	6.97637288373176
C	0.77369928939172	4.62889405171527	8.50538001761933
O	1.89702300580106	1.36580495735287	8.25786365918479
C	-1.60082261320000	2.74934793668818	5.54694819974559
O	-2.33509964030845	3.59157852454786	5.24214890455762
C	-1.61047131682647	0.21700175937087	5.52073047903878
O	-2.34665361802353	-0.62011464260968	5.20736592296244
C	3.61693974131643	4.10740912289486	7.45151745560266
C	1.64743000727674	5.69470850490626	5.77341273659180
C	3.45892403817260	-1.41666149617820	7.32133531416171
C	1.44863717135968	-2.77447321946419	5.48582035273647
H	0.34258668676875	-0.87646648613193	3.69847670022317
H	1.93527704770810	-0.32924681140819	3.22726904422889
H	0.37671105798928	0.37694686720958	1.50190521788325
H	-0.70730663700972	1.10070947784249	2.69127329626675
H	0.69927066906627	2.82546744359272	1.52608402139068
H	2.14284693840608	1.99608913995755	2.08263632226194

H	1.93845654851893	3.72854890904246	3.64636343942437
H	0.20048858989048	3.69737719203549	3.66475558094916
H	4.10115192028004	-1.21192468836660	6.46019215233691
H	3.76699634033023	-2.36865149330010	7.76230368368048
H	3.60878229695382	-0.62130873632890	8.05293782812968
H	2.08351084252375	-2.58070600910498	4.61879998526004
H	0.41728955450641	-2.86408446265156	5.13660051861643
H	1.74652821944275	-3.73624427803006	5.91434039439017
H	-0.46310426280443	-2.03470923892799	7.97248629148154
H	0.60129494271975	-1.05079197818360	8.99364319366392
H	0.93166870324992	-2.78087175169307	8.77319802010494
H	3.98806423765137	5.02603803586801	7.91410000857954
H	4.22477924370521	3.89860284172905	6.56664776930506
H	3.74591575262072	3.28070170685490	8.15150190329204
H	1.93436251955372	6.61514631680879	6.29079102843557
H	0.63092377762647	5.81898731066445	5.39311082429425
H	2.31403007878404	5.57394670860866	4.91727270129833
H	1.19124461530016	5.47355373120096	9.06051672240201
H	0.76428039821087	3.75243346746164	9.15459453836608
H	-0.25666697462862	4.87116552789957	8.23364123325119

Tabelle A.5: Optimierte Geometrie des Komplexes $\mathbf{7}^-$

C	0.40707554345912	-0.01167027386357	3.93276202033731
C	0.93686129802400	0.64242265613994	5.08046045071187
C	1.11980349937190	2.03049888263813	4.78065260291906
C	0.71447471324297	2.27132546925141	3.42306796491879
C	0.15651487577489	1.01981845840899	2.91773343954830
C	1.57496120057746	3.03467483975066	5.80427025399614
C	1.77551286902028	2.40750214707876	7.19351965046889
C	2.32896670250253	0.98377738653502	7.11889998563240
C	1.33988426417282	0.06016153149971	6.40011020911588
Fe	2.30284570995505	0.87416841187399	3.58011928884868
C	3.62170790107204	2.02948337825720	3.57294889105161
O	4.39472793975995	2.88866603879311	3.62875466759249
Si	0.50468669223744	3.85538324014599	2.46920643586174
C	-1.30501248768587	4.37592413055990	2.60617516989560
O	-0.30286460937741	0.81011529399131	1.76256869036250
Si	-0.05679865237697	-1.77068209975678	3.52041454639292
C	-1.91576197505859	-1.78607564856586	3.20402651424449
O	3.25862256657701	-0.78373345525340	3.69441960599768
C	4.35522131179266	-1.02135709049518	4.30059029390550

A.1. CO₂-Reduktion mittels eines Knölker-ähnlichen Katalysators

C	1.57366657838883	5.25568524248625	3.13336629157245
C	0.91048110900610	3.58352669315796	0.65544076138529
C	0.34415148129242	-2.98625367303580	4.90131129467489
C	0.83678001365485	-2.33193748035031	1.96333972334780
H	1.77034206266752	-0.93100210781326	6.25818777094537
H	0.44571075751524	-0.07058691233980	7.02147976517723
H	2.52575337510946	0.60267285426400	8.12394492701717
H	3.27713150217227	0.97346883795158	6.57604627431412
H	2.43465551465544	3.04444016802769	7.78708769815246
H	0.81445259954770	2.38050228998484	7.71740179340818
H	0.82802932148639	3.83000278271887	5.87449687972716
H	2.49407144997932	3.51905122547221	5.47352688984040
H	-2.46918288995256	-1.50478202036301	4.10426737825355
H	-2.26179293568201	-2.77026117809498	2.87655171885741
H	-2.14780603163442	-1.05853930121611	2.42447510840316
H	-0.15386027859164	-2.71997531827681	5.83639245701657
H	1.41897311992939	-3.03450583724585	5.08783589761748
H	0.00464982289057	-3.98427147904285	4.60873750531088
H	1.90278017669166	-2.44547035009520	2.16646743989727
H	0.70549643043744	-1.58796726158667	1.17656589932942
H	0.44038721238084	-3.28816972270063	1.61019141938618
H	-1.50512098893086	5.27364702334841	2.01515405704572
H	-1.57704374851629	4.58720936020106	3.64382586954281
H	-1.95416281941727	3.57679304852901	2.24024009916269
H	1.42657224791793	6.14566850540943	2.51539328909089
H	2.63351053506369	4.99470888866011	3.10814376113727
H	1.31155908129875	5.51436365297449	4.16085028719646
H	0.71147057023615	4.48944808836955	0.07624972771174
H	0.29669372986966	2.76999844022516	0.26973664455547
H	1.95930739527360	3.30570728825918	0.52213988264360
O	5.03053659528365	-0.27645196836244	5.00920621558784
O	4.76502286302350	-2.32063989913021	4.09952569311414
H	5.58689478391143	-2.43175317737524	4.59973889777504

Tabelle A.6: Optimierte Geometrie des Komplexes 8⁻

C	0.68299198288428	-0.04563982681581	3.86647826374865
C	1.01302537696147	0.66483476241854	5.00641221611818
C	1.16485675996707	2.09235961185368	4.66354665340905
C	0.87088847361479	2.30206988832370	3.31622782115686
C	0.42640361184693	0.98866929531097	2.79068017875835
C	1.44857973673051	3.12813360970463	5.71288194456127

C	1.31517643983302	2.58520688925632	7.14207690810838
C	1.91253589806960	1.18815627391069	7.29507514201304
C	1.20336846793157	0.17128446825109	6.39940754244226
Fe	2.58562230346027	0.94902683055394	3.46033715506232
C	3.84224541488558	1.80347954461094	4.34121787088197
O	4.63737229557690	2.38278656270783	4.91397785255554
Si	0.50292554309529	3.95652078296097	2.46381071290915
C	-1.20554068647400	4.41376076150730	3.11309332973282
O	0.03654181626975	0.72981701758731	1.65870872851009
Si	0.20701105436805	-1.85038147863191	3.53727811602301
C	-1.65211876698486	-1.78293686451311	3.29254223569397
O	3.53619618446507	-0.69379238631950	3.24666485160728
C	4.16687896380825	-1.31298937088632	4.19321586427598
C	1.74543888148502	5.27241117082361	2.94110186327214
C	0.41182438861118	3.72987714941807	0.61213775526210
C	0.64410054288041	-2.94174619230844	4.99443848832544
C	1.05682676275994	-2.44951472096683	1.97982848120214
H	1.73169238529123	-0.78003329422331	6.39099412921032
H	0.20367394383291	-0.02977073203688	6.80204955613054
H	1.82338683236063	0.85902186349451	8.33108808021684
H	2.97937034578082	1.20387550454462	7.05780378986286
H	1.80002372326011	3.28063185767525	7.82773870506073
H	0.25769696622792	2.55412207700857	7.41863744983955
H	0.76042380424834	3.96089481970070	5.56455657807943
H	2.44327038198028	3.54979892272163	5.56398766487679
H	-2.15220259256338	-1.42790990068058	4.19685830321261
H	-2.04137981158081	-2.77391349293738	3.04719939856308
H	-1.90343947577789	-1.10450341294030	2.47608833438581
H	0.10752506951924	-2.64526673481128	5.89732211897251
H	1.71355803793113	-2.93479547693990	5.21460974187989
H	0.35668954361563	-3.96920773490492	4.75594756651828
H	2.12823392035847	-2.57854372280314	2.13263346104021
H	0.90037958422000	-1.74426969422248	1.16309692285611
H	0.62957824774930	-3.41233249455890	1.68764910721435
H	-1.54426360328730	5.33918182882055	2.64041059138876
H	-1.20568288041268	4.57089267506157	4.19406940795443
H	-1.93177545919533	3.63136223846128	2.88248794126760
H	1.50538675790859	6.18971665121594	2.39639677973987
H	2.75413183483619	4.96287982633095	2.67011082096789
H	1.71617626508102	5.50101155817755	4.00714355292274
H	0.09692550665593	4.66982598291244	0.15103340978694
H	-0.31634347448010	2.96076459616703	0.35664503531247
H	1.37683956591236	3.44072049060531	0.19598413062923

A.1. CO₂-Reduktion mittels eines Knölkchen-ähnlichen Katalysators

C	3.46172089262068	1.76540798158011	1.91290325081730
O	3.91924858861739	0.77346145441054	1.10437889209366
O	3.53779958566685	2.91130238482068	1.56087143291166
O	4.25033755910102	-0.96789685607276	5.36345229766835
O	4.75078013212581	-2.44345435087162	3.72675456696754
H	5.20374664152413	-2.86814803630599	4.47162549809186
H	3.95239973482538	-0.06450055815745	1.61448150792982

Tabelle A.7: Optimierte Geometrie des Komplexes **9**

C	0.51798194033755	-0.04857252564773	3.82039154252771
C	0.97502160711002	0.58932477787568	5.02905993059917
C	1.10474898639215	1.98417971413973	4.79523627255978
C	0.75779442583146	2.26877322837015	3.41767134505962
C	0.34673106456162	1.01167416749659	2.89103945551658
C	1.42200099323067	2.97920292038053	5.87774173305029
C	1.34688962672059	2.33450848974267	7.26664198812542
C	1.99576798239629	0.95136702483690	7.28592142836146
C	1.26331320623460	-0.02703118054099	6.36066857938221
Fe	2.40115963915692	0.91669863679927	3.57372070264167
C	3.69049954584629	2.10271827495066	3.87318932992506
O	4.44228609282793	2.93107358531319	4.12294544735498
Si	0.48257274775273	3.95908800140285	2.65369658863260
C	-1.14535695651104	4.60782212180488	3.32806767461896
O	-0.05601088163734	0.76420335428356	1.62571517027178
Si	0.06407139017093	-1.82449739539514	3.39347538962408
C	-1.74667571096195	-1.80588848545383	2.88683060077987
O	3.43483504875917	-0.69305253599457	3.91163151538726
C	4.46155687753036	-0.76114857075688	4.66702595151175
C	1.87546286764812	5.14227033967774	3.05294800182057
C	0.33260393429817	3.80371319036933	0.78238312298425
C	0.29133049910380	-2.96686425524600	4.86268527332051
C	1.12814268838055	-2.41330967883738	1.96697131086187
H	1.84167521735124	-0.94171331310888	6.23545165704248
H	0.31041351003189	-0.31787554823529	6.81557149708639
H	1.99028154415039	0.55060113463978	8.30132319802687
H	3.03807240446862	1.02725115827764	6.96696306071712
H	1.82800247203935	2.99079304560048	7.99402871785291
H	0.29794861588844	2.24450534552329	7.56628693661393
H	0.7056424776857	3.80160993363276	5.81412114620308
H	2.40352181081063	3.42880032865272	5.72656084957701
H	-2.38007858265213	-1.48321654905751	3.71698161106265

H	-2.07044705041895	-2.80135476273891	2.57214405926241
H	-1.90187634660333	-1.11720800125299	2.05505220543679
H	-0.30721397676357	-2.65121431227366	5.71922645454550
H	1.33580135611636	-3.01966464947356	5.17521920245841
H	-0.02968961613495	-3.97248090479829	4.57774854045465
H	2.17487305217738	-2.43305037401518	2.27594801047015
H	1.03505156334252	-1.74225359948951	1.11219266255554
H	0.83132856661045	-3.41708602306433	1.65236563254982
H	-1.38671802240661	5.57537455544281	2.88130471679907
H	-1.11148323006678	4.73342514535863	4.41226355159854
H	-1.95565773765964	3.91369306261008	3.09296689641513
H	1.64650138494327	6.11571528691278	2.61148670014546
H	2.82431776048562	4.79726053299583	2.63826509133702
H	2.00336524397383	5.27918707729642	4.12732539161725
H	0.19939667620811	4.80832579215718	0.37219175473232
H	-0.54683704182993	3.23986574937087	0.45618229318856
H	1.22079448963329	3.37960428668998	0.30885194432786
C	3.31302405999897	1.18261757916538	0.61891842422543
O	2.97045424958474	0.41104965962211	1.42277327388974
O	3.64905798079809	1.94556906864382	-0.18008312801025
O	4.88189320089304	0.06669413476885	5.47412020758643
O	5.13206546251820	-1.94985044471380	4.49746775254051
H	5.87915187017107	-1.93768084073079	5.11407655428812
H	-0.12677798060778	1.58948024602009	1.12600077848569

A.2. CO₂-Reduktion mittels eines Mangandiimin-Katalysators

Syntheseroute von [Mn(pyrox)(CO)₃(MeCN)][PF₆]

20 mg des initialen Katalysators wurden mit 12.8 mg AgPF₆ in 10 mL getrocknetem Acetonitril für 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Der gelbe Komplex wurde in einer Ausbeute von 90 % gewonnen.

NMR Daten von [Mn(pyrox)(CO)₃(MeCN)][PF₆]

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, ppm) δ = 8.98 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 8.19 – 8.10 (m, 2H), 7.74 (ddd, *J* = 7.7 Hz, 5.6 Hz, 1.8 Hz, 1H), 4.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 4.65 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 2.23 (s, 3H), 1.64 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H).

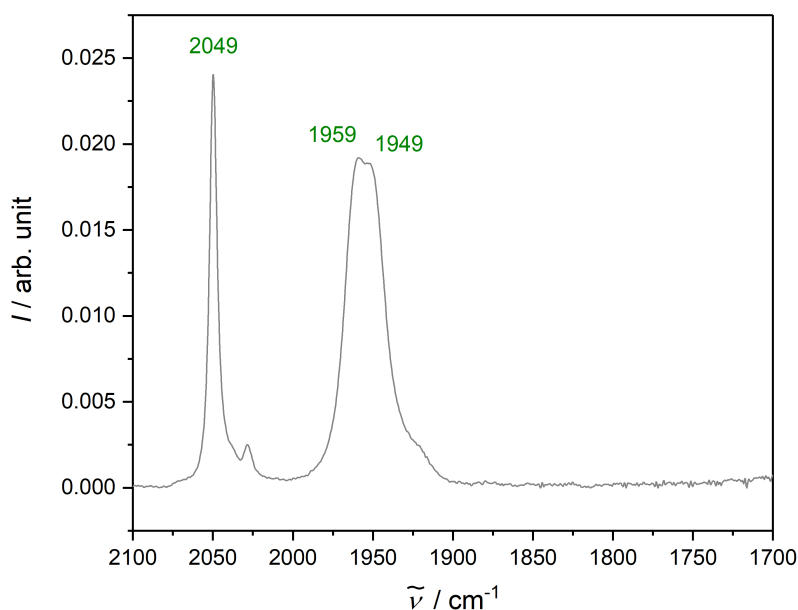


Abb. A.6.: IR-Spektrum des [Mn(pyrox)(CO)₃(MeCN)][PF₆] Komplexes **5**.

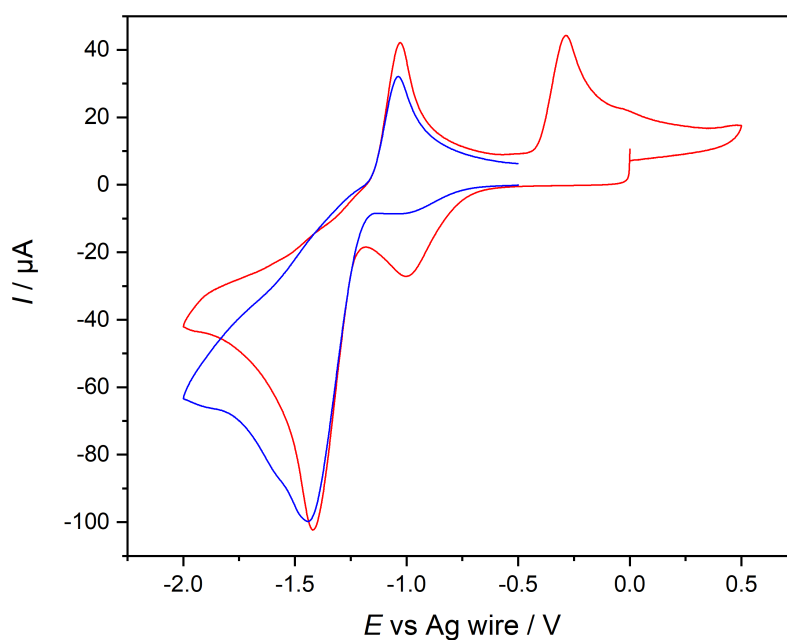


Abb. A.7.: Cyclovoltammogramm des Mangan-diimin-Katalystators (1 mM) mit [TBA][PF₆] (0.1 M) in Acetonitril unter Argon-Atmosphäre (rot) und CO₂-Atmosphäre (blau) gegen die Silber-*pseudo*-Referenzelektrode.

Syntheseroute von [Mn(pyrox)(CO)₃(HCO₃)] [PF₆]

50 mg des Komplexes **1** und 32 mg AgPF₆ wurden in 10 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und für 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde gefiltert und anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde erneut in 15 ml Ethanol/Wasser (2:1) gelöst und 185 mg NaHCO₃ wurden hinzugefügt, und die Lösung wurde über Nacht gerührt. Abschließend wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung A.8 zu sehen.

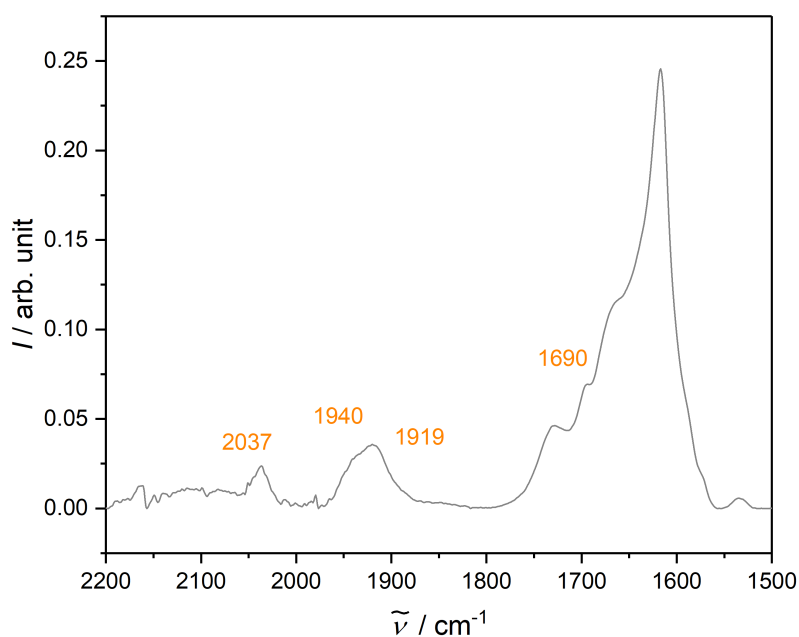


Abb. A.8.: IR-Spektrum der Reaktionslösung mit dem $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3(\text{HCO}_3)][\text{PF}_6]$ Komplex **7**.

Struktur	E(DZ) hartree	E(TZ)(Mn-DZ) hartree	E(TZ)(Mn-TZ) hartree	E(solv) hartree	G(Gibbs) hartree	G(solv) hartree
MeCN	-132,7639	-132,8050	-132,8050	-132,7735	0,0225	-0,0096
CO ₂	-188,5826	-188,6520	-188,6520	-188,5926	-0,0091	-0,0100
Br	-2571,7613	-2574,2329	-2574,2329	-2571,8487	-0,0162	-0,0874
CO	-113,3102	-113,3524	-113,3524	-113,3133	-0,0141	-0,0031
H ₂ O	-76,4203	-76,4625	-76,4625	-76,4436	0,0037	-0,0233
HCO ₃ ⁻	-264,4347	-264,5108	-264,5108	-264,5310	0,0006	-0,0963

Abb. A.9.: Berechnete Energien der Reaktionsteilnehmer der katalytischen CO₂-Reduktion mittels des Mangandiimin-Katalysators.

Struktur	E(DZ)		E(TZ)(Mn-DZ)		E(TZ)(Mn-TZ)		E(solv)		G(Gibbs)		G(solv)		$\Delta E(\text{Mn-DZ})$		$\Delta E(\text{Mn-TZ})$		$\Delta G(\text{Gibbs})$		$\Delta G(\text{solv})$		$\Delta \Delta G(\text{Mn-DZ})$		$\Delta \Delta G(\text{Mn-TZ})$	
	hartree		hartree		hartree		hartree		hartree		hartree		kcal/mol		kcal/mol		kcal/mol		kcal/mol		kcal/mol		kcal/mol	
1																								
fac-Mn(pyrox)(CO) ₃ Br	-3588,5544		-3591,5786		-3591,5949		-3588,5786		0,1865		-0,0242		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0	
fac2-Mn(pyrox)(CO) ₃ Br	-3588,5544		-3591,5786		-3591,5949		-3588,5786		0,1865		-0,0242		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0	
mer-Mn(pyrox)(CO) ₃ Br	-3588,5418		-3591,5637		-3591,5804		-3588,5674		0,1851		-0,0256		9,3		9,1		-0,9		-0,9		7,6		7,4	
mer2-Mn(pyrox)(CO) ₃ Br	-3588,5403		-3591,5620		-3591,5788		-3588,5648		0,1861		-0,0244		10,4		10,1		-0,2		-0,1		10,0		9,8	
6																								
fac-Mn(pyrox)(CO) ₃ ⁻	-1017,1194		-1017,4165		-1017,4333		-1017,1912		0,1853		-0,0718		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0	
fac2-Mn(pyrox)(CO) ₃ ⁻	-1017,1194		-1017,4165		-1017,4333		-1017,1912		0,1853		-0,0718		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0	
5																								
fac-Mn(pyrox)(CO) ₃ (MeCN) ⁺	-1149,6944		-1150,0145		-1150,0310		-1149,7725		0,2294		-0,0781		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0	
fac2-Mn(pyrox)(CO) ₃ (MeCN) ⁺	-1149,6944		-1150,0145		-1150,0310		-1149,7725		0,2293		-0,0782		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0	
mer-Mn(pyrox)(CO) ₃ (MeCN) ⁺	-1149,5955																							
mer2-Mn(pyrox)(CO) ₃ (MeCN) ⁺	-1149,6845		-1150,0036		-1150,0208		-1149,7603		0,2281		-0,0758		6,8		6,4		-0,7		1,5		7,6		7,1	
7																								
fac-Mn(pyrox)(CO) ₃ (HCO ₃)	-1281,5235		-1281,9095		-1281,9258		-1281,5520		0,2128		-0,0286		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0	
fac2-Mn(pyrox)(CO) ₃ (HCO ₃)	-1281,5235		-1281,9094		-1281,9258		-1281,5520		0,2128		-0,0285		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0	
mer-Mn(pyrox)(CO) ₃ (HCO ₃)	-1281,5099		-1281,8936		-1281,9106		-1281,5396		0,2098		-0,0297		9,9		9,5		-1,9		-0,7		7,3		6,9	
mer2-Mn(pyrox)(CO) ₃ (HCO ₃)	-1281,5084		-1281,8920		-1281,9091		-1281,5371		0,2103		-0,0287		11,0		10,5		-1,6		-0,1		9,3		8,8	
4 ₂																								
2-[Mn(pyrox)(CO) ₃] ₂	-2034,1603		-2034,7226		-2034,7554		-2034,1965		0,4021		-0,0362		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0	
2-plegel-[Mn(pyrox)(CO) ₃] ₂	-2034,1445		-2034,7094		-2034,7423		-2034,1852		0,4002		-0,0407		8,3		8,2		-1,2		-2,8		4,2		4,2	
8																								
fac-Mn(pyrox)(CO) ₃ (CO ₃) ⁻	-1205,7142		-1206,0805		-1206,0972		-1205,7821		0,1917		-0,0679													
4 ⁺																								
Mn(pyrox)(CO) ₃ ⁺	-1017,0771		-1017,3623		-1017,3786		-1017,0925		0,1863		-0,0153													
Ts1																								
fac-Mn(pyrox)(CO) ₃ ⁺	-1016,8809		-1017,1594		-1017,1754		-1016,9675		0,1885		-0,0866													
[Mn(pyrox)(CO) ₃ (MeCN)Br] ⁺																								
	-3721,2944		-3724,3623		-3724,3783		-3721,3224		0,2247		-0,0279													

Abb. A.10.: Berechnete Energien der Intermediate der katalytischen CO₂-Reduktion mittels des Mangandiimin-Katalysators.

Tabelle A.8: Optimierte Geometrie des Komplexes **1**

Mn	-0.591044	0.079852	1.089708
Br	-1.879407	0.412501	-1.079768
C	-1.654144	1.367245	1.785780
O	-2.320881	2.209728	2.206967
C	-1.785785	-1.202914	1.521447
O	-2.548876	-2.030240	1.778260
C	0.360546	-0.136753	2.592333
O	0.989068	-0.285678	3.553041
C	0.760276	2.774679	0.418382
C	1.676846	0.898134	-0.560619
C	1.655408	3.601330	-0.259308
H	0.011838	3.186565	1.083747
C	2.607077	1.648225	-1.272361
C	2.594167	3.032688	-1.117774
H	1.605485	4.674103	-0.111617
H	3.307259	1.145669	-1.928841
H	3.299627	3.654081	-1.658979
N	0.762893	1.443601	0.276937
C	1.559141	-0.550584	-0.641503
N	0.651608	-1.161827	0.027180
O	2.381089	-1.272845	-1.417947
C	0.727826	-2.608063	-0.294025
C	-0.520313	-3.031528	-1.076894
H	-1.411986	-2.973932	-0.452876
H	-0.677937	-2.376981	-1.936474
H	-0.401810	-4.065630	-1.418254
C	0.892710	-3.423638	0.989812
H	1.042687	-4.480419	0.746372
H	1.752062	-3.072527	1.568387
H	-0.000791	-3.343293	1.611956
C	2.007267	-2.664128	-1.188470
H	1.830795	-3.124058	-2.161973
H	2.850861	-3.153769	-0.694010

Tabelle A.9: Optimierte Geometrie des Komplexes **4[•]**

Mn	-0.541337	0.103918	1.153795
C	-1.749625	1.380439	1.549120
O	-2.513432	2.220771	1.788437
C	-1.746888	-1.170746	1.544135
O	-2.523184	-1.997257	1.795536

C	0.192875	0.081192	2.770757
O	0.702495	0.054243	3.812717
C	0.711066	2.802315	0.396965
C	1.668791	0.908015	-0.549530
C	1.637024	3.620495	-0.226686
H	-0.057300	3.217182	1.038100
C	2.640327	1.673362	-1.208181
C	2.625293	3.047559	-1.050355
H	1.588231	4.692394	-0.073012
H	3.378983	1.170413	-1.821863
H	3.361357	3.670314	-1.547194
N	0.696492	1.458535	0.252047
C	1.562164	-0.514017	-0.596570
N	0.618829	-1.109512	0.087240
O	2.403088	-1.293303	-1.307055
C	0.742405	-2.571353	-0.144159
C	-0.429658	-3.052412	-1.008701
H	-1.377517	-2.904855	-0.489016
H	-0.461963	-2.499166	-1.951998
H	-0.321487	-4.118963	-1.232877
C	0.813472	-3.332047	1.180721
H	1.033483	-4.388883	0.995581
H	1.598148	-2.917769	1.819524
H	-0.135122	-3.272526	1.716065
C	2.090819	-2.657371	-0.919092
H	2.032435	-3.260087	-1.827126
H	2.909092	-3.021397	-0.289238

Tabelle A.10: Optimierte Geometrie des Komplexes 4^+

Mn	-0.644966	0.120273	1.033867
C	-1.825434	1.427332	1.543641
O	-2.555900	2.260506	1.843524
C	-1.844287	-1.179045	1.508796
O	-2.598389	-1.986852	1.818140
C	0.118731	0.074699	2.654595
O	0.671270	0.030707	3.660176
C	0.709370	2.828896	0.380945
C	1.683077	0.931975	-0.512776
C	1.679854	3.638221	-0.216238
H	-0.077774	3.259241	0.987877
C	2.682101	1.660143	-1.139912

C	2.677411	3.050401	-0.987162
H	1.640673	4.711318	-0.069274
H	3.436244	1.147779	-1.725614
H	3.441441	3.656687	-1.461358
N	0.702719	1.496603	0.238008
C	1.563484	-0.525269	-0.563793
N	0.595744	-1.119843	0.055540
O	2.442825	-1.259485	-1.219467
C	0.745139	-2.593418	-0.152775
C	-0.451095	-3.131171	-0.942758
H	-1.375470	-3.045626	-0.369078
H	-0.571642	-2.591779	-1.886677
H	-0.298895	-4.190571	-1.169064
C	0.903856	-3.296237	1.196757
H	1.113936	-4.358237	1.039865
H	1.727018	-2.862265	1.771112
H	-0.011418	-3.223262	1.787525
C	2.058309	-2.659903	-0.996159
H	1.923172	-3.115270	-1.977701
H	2.888251	-3.137067	-0.472477

Tabelle A.11: Optimierte Geometrie des Komplexes **4₂**

Mn	-1.399267	0.266385	0.348409
C	-0.525515	1.664970	1.009756
O	-0.168571	2.676302	1.479859
C	-1.721196	-0.323508	2.078468
O	-1.954079	-0.655752	3.155944
C	-1.124288	0.806740	-1.394699
O	-1.055394	1.169631	-2.488095
C	-3.471728	2.532221	0.680935
C	-4.253051	0.547939	-0.254169
C	-4.718880	3.131325	0.547809
H	-2.637257	3.076068	1.108604
C	-5.537310	1.092953	-0.428565
C	-5.775263	2.392693	-0.024101
H	-4.859312	4.152800	0.881279
H	-6.310216	0.477533	-0.874322
H	-6.757914	2.836335	-0.144959
N	-3.220210	1.272519	0.296855
C	-3.882825	-0.783693	-0.610192
N	-2.675055	-1.244777	-0.424032

O	-4.787916	-1.639781	-1.146156
C	-2.705816	-2.695780	-0.741189
C	-2.851282	-3.489463	0.566297
H	-2.893490	-4.563498	0.354242
H	-2.004666	-3.300313	1.224946
H	-3.771968	-3.203107	1.084399
C	-1.488178	-3.138678	-1.545225
H	-1.622845	-4.168902	-1.891775
H	-1.339814	-2.494204	-2.414611
H	-0.587925	-3.109163	-0.932314
C	-4.005804	-2.781753	-1.577396
H	-4.590335	-3.683943	-1.391960
H	-3.811133	-2.676121	-2.651434
Mn	1.399315	-0.266486	0.34819
C	0.525668	-1.665299	1.009175
O	0.168781	-2.676821	1.478908
C	1.721472	0.322897	2.078387
O	1.954635	0.654702	3.155937
C	1.124063	-0.806218	-1.395063
O	1.055106	-1.168773	-2.488567
C	3.471828	-2.532423	0.679669
C	4.252973	-0.547887	-0.255037
C	4.718938	-3.131511	0.546087
H	2.637447	-3.076386	1.107367
C	5.537180	-1.092874	-0.429888
C	5.775203	-2.392737	-0.025857
H	4.859427	-4.153085	0.879234
H	6.309996	-0.477338	-0.875641
H	6.757817	-2.836363	-0.147076
N	3.220240	-1.272608	0.296004
C	3.882700	0.783866	-0.610563
N	2.674989	1.244932	-0.423986
O	4.787700	1.640088	-1.146463
C	2.705726	2.696034	-0.740695
C	2.851499	3.489305	0.567006
H	2.005066	3.299939	1.225828
H	3.772323	3.202795	1.084777
H	2.893641	4.563408	0.355283
C	1.487939	3.139218	-1.544346
H	1.622536	4.169567	-1.890550
H	1.339416	2.495058	-2.413937
H	0.587801	3.109471	-0.931279
C	4.005544	2.782236	-1.577149

H	4.590146	3.684343	-1.391532
H	3.810642	2.676977	-2.651181

Tabelle A.12: Optimierte Geometrie des Komplexes **5**

Mn	-1.446781	-1.398054	-0.198830
C	-1.443252	-0.962004	1.570665
O	-1.414538	-0.666149	2.681469
C	-3.228096	-1.771396	-0.160732
O	-4.356702	-1.990911	-0.152832
C	-1.012484	-3.135381	0.149019
O	-0.717696	-4.230340	0.327653
C	1.461725	-0.512417	0.454141
C	1.013230	-1.023238	-1.753493
C	2.786301	-0.200325	0.142182
H	1.097385	-0.439540	1.471757
C	2.313406	-0.733172	-2.149256
C	3.220362	-0.310374	-1.176305
H	3.457784	0.119048	0.930860
H	2.593972	-0.844127	-3.189987
H	4.244980	-0.076735	-1.444314
N	0.582471	-0.915970	-0.472100
C	-0.031995	-1.491857	-2.660442
N	-1.210676	-1.749464	-2.216724
O	0.215788	-1.673252	-3.956330
C	-2.053547	-2.201306	-3.357833
C	-3.155127	-1.168242	-3.617296
H	-3.830476	-1.095997	-2.762844
H	-2.725094	-0.180761	-3.808588
H	-3.744936	-1.463566	-4.490016
C	-2.635295	-3.587347	-3.072942
H	-3.161101	-3.959405	-3.957336
H	-1.845041	-4.298251	-2.816794
H	-3.352350	-3.550369	-2.250681
C	-1.011545	-2.239559	-4.521206
H	-1.291424	-1.625117	-5.377695
H	-0.776411	-3.253324	-4.851997
N	-1.840762	0.525561	-0.691570
C	-2.095816	1.623147	-0.949879
C	-2.430755	3.004636	-1.264389
H	-3.509383	3.097311	-1.419713
H	-2.134278	3.656133	-0.437584
H	-1.910505	3.320994	-2.172553

Tabelle A.13: Optimierte Geometrie des Komplexes **6**

Mn	-0.534471	0.094233	1.282008
C	-1.798884	1.340636	1.489636
O	-2.597971	2.189446	1.629954
C	-1.722382	-1.181023	1.631034
O	-2.483972	-2.047449	1.863017
C	0.173970	0.161895	2.950577
O	0.578604	0.215603	4.047525
C	0.766638	2.814860	0.428973
C	1.677270	0.886085	-0.527965
C	1.647807	3.643484	-0.266042
H	0.025928	3.238076	1.102089
C	2.601924	1.667471	-1.273625
C	2.588014	3.035271	-1.143704
H	1.604331	4.718507	-0.132418
H	3.301893	1.160752	-1.930421
H	3.289942	3.646263	-1.706302
N	0.750388	1.486212	0.329821
C	1.577858	-0.512837	-0.538094
N	0.722038	-1.165783	0.231727
O	2.357297	-1.305181	-1.353271
C	0.777426	-2.584189	-0.125739
C	-0.401194	-2.947074	-1.047004
H	-1.345598	-2.760577	-0.532164
H	-0.374700	-2.328781	-1.949958
H	-0.362358	-4.003623	-1.342908
C	0.787168	-3.471144	1.121154
H	0.929231	-4.525551	0.851808
H	1.592965	-3.164481	1.794258
H	-0.158888	-3.375503	1.657515
C	2.124281	-2.648884	-0.893069
H	2.106757	-3.312370	-1.762584
H	2.948039	-2.944863	-0.227742

Tabelle A.14: Optimierte Geometrie des Komplexes **7**

Mn	-1.373715	-1.689277	-0.127851
C	-1.427114	-1.087427	1.577982
O	-1.429591	-0.669624	2.652518
C	-3.135880	-2.100150	-0.078734
O	-4.246032	-2.413849	-0.056706
C	-0.920870	-3.373347	0.325919

O	-0.609576	-4.454427	0.595871
C	1.510912	-0.751499	0.512005
C	0.999818	-1.098805	-1.709966
C	2.779780	-0.276795	0.178325
H	1.183124	-0.801419	1.543509
C	2.242282	-0.637935	-2.131530
C	3.150958	-0.215072	-1.162793
H	3.454263	0.042787	0.964466
H	2.471743	-0.612658	-3.189962
H	4.128808	0.155993	-1.450812
N	0.631070	-1.153876	-0.410302
C	-0.043123	-1.576773	-2.612102
N	-1.148958	-2.031831	-2.151576
O	0.128617	-1.533817	-3.941084
C	-2.050141	-2.296405	-3.300749
C	-3.136760	-1.213007	-3.348824
H	-3.804505	-1.294133	-2.490762
H	-2.703269	-0.210638	-3.336530
H	-3.735402	-1.339945	-4.257250
C	-2.647212	-3.699161	-3.199932
H	-3.249714	-3.918628	-4.087124
H	-1.859803	-4.453833	-3.116248
H	-3.294893	-3.775013	-2.324307
C	-1.065386	-2.159978	-4.500950
H	-1.437628	-1.512646	-5.295443
H	-0.764904	-3.127182	-4.915042
O	-1.616090	0.188319	-0.828452
C	-2.649297	0.951155	-0.792102
O	-3.511631	0.665943	0.256523
H	-4.231461	1.305544	0.157530
O	-2.924695	1.857845	-1.570709

Tabelle A.15: Optimierte Geometrie des Komplexes **8**

Mn	-0.112835	1.071094	-0.590103
C	0.751060	2.591401	-0.952540
O	1.325675	3.582569	-1.190573
C	-1.615329	1.773445	-1.221399
O	-2.618506	2.228678	-1.630315
C	-0.390105	1.440427	1.102106
O	-0.601681	1.682082	2.229603
C	2.855440	0.445060	-0.870381

C	1.402512	-1.396774	-0.779467
C	3.950101	-0.375977	-0.938960
H	2.975000	1.522139	-0.882953
C	2.501871	-2.288519	-0.841561
C	3.777401	-1.796550	-0.927477
H	4.939853	0.065038	-1.006299
H	2.295172	-3.354488	-0.819667
H	4.634990	-2.461093	-0.977920
N	1.558555	0.004425	-0.803802
C	0.059470	-1.736933	-0.702779
N	-0.839515	-0.761324	-0.639651
O	-0.451322	-3.019745	-0.693386
C	-2.175022	-1.389540	-0.634086
C	-2.788387	-1.313206	-2.042476
H	-2.949774	-0.272675	-2.326927
H	-2.109767	-1.765860	-2.770084
H	-3.751014	-1.840258	-2.073703
C	-3.096849	-0.757559	0.407618
H	-4.038245	-1.317146	0.477388
H	-2.613380	-0.749326	1.388152
H	-3.328567	0.273486	0.135475
C	-1.814212	-2.852977	-0.271085
H	-2.429089	-3.597235	-0.784804
H	-1.878067	-3.014697	0.815404
C	0.916517	0.327376	-3.673592
O	1.572442	1.287992	-3.825548
O	0.292151	-0.664929	-3.693818

Tabelle A.16: Optimierte Geometrie von **TS1**

Mn	0.394703	0.043238	1.300806
C	0.829376	-1.478309	2.212432
O	1.075332	-2.445578	2.785606
C	2.046931	0.745760	1.640769
O	3.058439	1.219401	1.915453
C	-0.277211	0.838319	2.737227
O	-0.757714	1.379894	3.637161
C	-2.118495	-1.751965	1.230463
C	-2.081526	0.061245	-0.199076
C	-3.382409	-2.121399	0.778002
H	-1.602271	-2.331987	1.985740
C	-3.352332	-0.219570	-0.686567

C	-4.013659	-1.337099	-0.187935
H	-3.856966	-3.007319	1.183528
H	-3.775941	0.411212	-1.457885
H	-5.000807	-1.599118	-0.553490
N	-1.477730	-0.671861	0.763426
C	-1.263105	1.194442	-0.623631
N	-0.143702	1.444828	-0.030080
O	-1.686682	2.040724	-1.554156
C	0.497322	2.593063	-0.719273
C	1.824253	2.156765	-1.348479
H	2.582334	1.967135	-0.587145
H	1.665859	1.246099	-1.933116
H	2.197575	2.951772	-2.003628
C	0.672392	3.750830	0.266053
H	1.121839	4.613424	-0.236042
H	-0.290364	4.054908	0.688477
H	1.331238	3.456416	1.086785
C	-0.549740	2.907969	-1.834915
H	-0.185929	2.634247	-2.827054
H	-0.909521	3.938250	-1.824496
N	2.904939	-1.491507	0.142662
C	2.922412	-1.952491	-0.922572
C	2.927311	-2.522929	-2.259853
H	3.783236	-2.148333	-2.827886
H	2.979687	-3.613661	-2.205352
H	1.989735	-2.214682	-2.744548
Br	-0.157741	-0.900543	-2.437878

Tabelle A.17: Optimierte Geometrie von **CO**

O	-0.792719	0.605096	0.000000
C	-1.930649	0.605096	0.000000

Tabelle A.18: Optimierte Geometrie von **CO₂**

C	-0.219124	0.551129	0.000000
O	0.950007	0.551129	0.000000
O	-1.388254	0.551129	0.000000
XX	-0.219124	1.551129	0.000000

Tabelle A.19: Optimierte Geometrie von CO_2^-

C	2.313665	1.086957	0.021100
O	3.464980	1.086957	-0.472200
O	1.162349	1.086957	-0.472200

Tabelle A.20: Optimierte Geometrie von H_2O

O	1.894710	2.747894	0.000000
H	2.858720	2.796356	0.000000
H	1.618599	3.672787	0.000000

Tabelle A.21: Optimierte Geometrie von HCO_3^-

C	0.064971	0.060689	-0.024409
O	0.337617	1.288536	0.015929
O	1.117129	-0.906991	0.013799
O	-1.297010	-0.366912	-0.108455
H	-1.651706	-0.481198	0.77626

Tabelle A.22: Optimierte Geometrie von MeCN

C	0.000000	0.000000	-1.190991
H	0.000000	1.025969	-1.569179
H	-0.888515	-0.512985	-1.569179
H	0.888515	-0.512985	-1.569179
C	0.000000	0.000000	0.268851
N	0.000000	0.000000	1.429053
XX	1.000000	0.000000	0.268851